

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/035879 A1

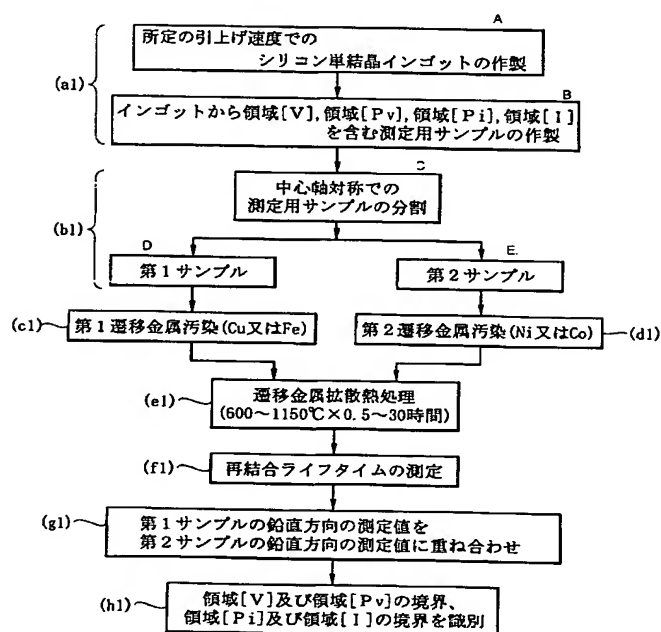
(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C30B 29/06, G01N 27/04  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013320  
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 17 日 (17.10.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-304410  
2002 年 10 月 18 日 (18.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱住友シリコン株式会社 (SUMITOMO MITSUBISHI SILICON CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦 1 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栗田 一成 (KURITA, Kazunari) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦 1 丁目 2 番 1 号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 古川 純 (FURUKAWA, Jun) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦 1 丁目 2 番 1 号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MEASURING POINT DEFECT DISTRIBUTION OF SILICON SINGLE CRYSTAL INGOT

(54) 発明の名称: シリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法



A...PREPARE SILICON SINGLE CRYSTAL INGOT AT GIVEN PULL-UP RATE  
B...PREPARE MEASURING SAMPLE CONTAINING REGION [V], REGION [Pv], REGION [Pi] AND REGION [I] FROM THE INGOT  
C...DIVIDE THE MEASURING SAMPLE WHILE REALIZING CENTRAL AXIS SYMMETRY  
D...FIRST SAMPLE  
E...SECOND SAMPLE  
(c1)...STAINING WITH FIRST TRANSITION METAL (Cu OR Fe)  
(d1)...STAINING WITH SECOND TRANSITION METAL (Ni OR Co)  
(e1)...HEAT TREATMENT FOR TRANSITION METAL DIFFUSION (600-1150°C × 0.5-30 HR)  
(f1)...MEASURE RECOMBINATION LIFE TIME  
(g1)...SUPERIMPOSE THE VERTICAL MEASUREMENT OF THE FIRST SAMPLE ON THE VERTICAL MEASUREMENT OF THE SECOND SAMPLE  
(h1)...IDENTIFY THE BOUNDARY BETWEEN REGION [V] AND REGION [Pv] AND THE BOUNDARY BETWEEN REGION [Pi] AND REGION [I]

(57) Abstract: First, a single crystal ingot is sliced in the axial direction so as to contain the central axis of the ingot, thereby obtaining a measuring sample containing region [V], region [Pv], region [Pi] and region [I]. This sample is halved so as to realize symmetry across the central axis, thereby obtaining the first sample and the second sample. Metal staining with a first transition metal is performed on the surface of the first sample, and metal staining with a second transition metal which is different from the first transition metal is performed on the surface of the second sample. The metal stained first and second samples are subjected to heat treatment so as to diffuse the first and second transition metals into the sample interiors. The respective recombination life times over the entireties of first and second samples are measured, and the vertical measurement of the first sample is superimposed on the vertical measurement of the second sample. On the basis of superimposition results, the boundary between region [Pi] and region [I] and the boundary between region [V] and region [Pv] are individually defined.

(57) 要約: 単結晶インゴットを軸方向にインゴット中心軸を含むように切断して、領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含む測定用サンプルとし、中心軸に対して対称となるように 2 分割して第 1 及び第 2 サンプルを作製する。第 1 遷移金属を第 1 サンプルの表面に金属汚染し、第 1 遷移金属と異なる第 2 遷移金属を第 2 サンプルの表面に金属汚染する。金属汚染された第 1 及び第 2 サンプルを熱処理して第 1 及び第 2 遷移金属をサンプル内部に拡散させる。第 1 及び第 2 サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定し、第 1 サンプルの鉛直方向の測定値を第 2 サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせる。重ね合わせた結果から、領域 [Pi]

[続葉有]



(74) 代理人: 須田 正義 (SUDA, Masayoshi); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋1丁目11番1号 日本生命東池袋ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## シリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法

## 技術分野

本発明は、チョクラルスキー法（以下、CZ法という。）により引上げられたシリコン単結晶インゴット（以下、インゴットという。）又はp型シリコン単結晶インゴット（以下、p型インゴットという。）内に形成される真性点欠陥の欠陥分布を測定する方法に関する。更に詳しくは、無欠陥領域シリコンウェーハの製造を容易にするシリコンウェーハの真性点欠陥の欠陥分布評価方法に関するものである。

## 背景技術

近年の半導体集積回路の超微細化にともないデバイスの歩留まりを低下させる要因として、シリコン単結晶インゴットの結晶成長中に形成される結晶成長時導入欠陥である結晶に起因したパーティクル（Crystal Originated Particle、以下、COPという。）や、酸化誘起積層欠陥（Oxidation Induced Stacking Fault、以下、OISFという。）の核となる酸素析出物の微小欠陥や、或いは侵入型転位（Interstitial-type Large Dislocation、以下、L/Dという。）の存在が挙げられている。

COPは、鏡面研磨されたシリコンウェーハをアンモニアと過酸化水素の混合液でSC-1洗浄すると、ウェーハ表面に出現する結晶起因のビットである。このウェーハをパーティクルカウンタで測定すると、このビットがパーティクル（Light Point Defect、LPD）として検出される。COPは電気的特性、例えば酸化膜の経時絶縁破壊特性（Time Dependent dielectric Breakdown、TDD B）、酸化膜耐圧特性（Time Zero Dielectric Breakdown、TZDB）等を劣化させる原因となる。またCOPがウェーハ表面に存在するとデバイスの配線工程において段差を生じ、断線の原因となり得る。そして素子分離部分においてもリーク等の原因となり、製品の歩留りを低くす

る。

O I S Fは、結晶成長時に形成される微小な酸素析出が核となっておりと考えられ、半導体デバイスを製造する際の熱酸化工程等で顕在化する積層欠陥である。このO I S Fは、デバイスのリーク電流を増加させる等の不良原因になる。L/Dは、転位クラスタとも呼ばれたり、或いはこの欠陥を生じたシリコンウェーハをフッ酸を主成分とする選択エッチング液に浸漬すると方位を持ったエッチングピットを生じることから転位ピットとも呼ばれる。このL/Dも、電気的特性、例えばリーク特性、アイソレーション特性等を劣化させる原因となる。

以上のことから、半導体集積回路を製造するために用いられるシリコンウェーハからCOP、O I S F及びL/Dを減少させることが必要となっている。

このCOP、O I S F及びL/Dを有しない無欠陥のインゴット及びこのインゴットからスライスされたシリコンウェーハが米国特許番号6,045,610号に対応する特開平11-1393号公報に開示されている。この無欠陥のインゴットは、インゴット内での空孔型点欠陥の凝集体及び格子間シリコン型点欠陥の凝集体がそれぞれ検出されないパーフェクト領域を[P]とするとき、パーフェクト領域[P]からなるインゴットである。パーフェクト領域[P]は、インゴット内で空孔型点欠陥が優勢であって過飽和な空孔が凝集した欠陥を有する領域[V]と、格子間シリコン型点欠陥が優勢であって過飽和な格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域[I]との間に介在する。

また特開2001-102385号公報には、点欠陥が凝集した欠陥を有しないパーフェクト領域[P]が空孔型点欠陥が優勢である領域[P<sub>v</sub>]と、格子間シリコン型点欠陥が優勢である領域[P<sub>i</sub>]とに分類されることが示される。領域[P<sub>v</sub>]は領域[V]に隣接し、かつO I S F核を形成し得る最低の空孔型点欠陥濃度未満の空孔型点欠陥濃度を有する領域である。領域[P<sub>i</sub>]は領域[I]に隣接し、かつ侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン型点欠陥濃度未満の格子間シリコン型点欠陥濃度を有する領域である。

パーフェクト領域 [P] からなるインゴットは、インゴットの引上げ速度を  $V$  (mm/分) とし、シリコン融液とシリコンインゴットの固液界面近傍におけるインゴット鉛直方向の温度勾配を  $G$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ) とするとき、熱酸化処理をした際にリング状に発生する O I S F (P バンド) がウェーハ中心部で消滅し、かつ  $L/D$  (B バンド) を発生しない領域の  $V/G$  ( $\text{mm}^2/\text{分} \cdot ^{\circ}\text{C}$ ) の範囲内で作られる。

無欠陥のシリコンウェーハを製造するためには、軸方向及び径方向の点欠陥濃度分布を制御することが重要であることから、従来、インゴット内の熱処理によって生じた 2 次欠陥、即ち凝集した欠陥分布を測定するためには次の方法が採られていた。先ず軸方向及び径方向の点欠陥濃度分布評価には無欠陥領域が形成される結晶引上げ条件でシリコン単結晶インゴットを作製する。次いでインゴットを軸方向にスライスしてサンプルを作製する。次にこのサンプルをミラーエッチングした後、窒素又は酸化性雰囲気下で  $800^{\circ}\text{C}$  で 4 時間熱処理し、更に続いて  $1000^{\circ}\text{C}$  で 16 時間熱処理する。この熱処理したサンプルを銅デコレーション (copperdecoration)、セコエッチング (secco-etching)、X 線トポグラフィ像 (X-Ray Topography) 分析、ライフタイム (lifetime) 測定等の方法により測定する。図 2 3 及び図 2 4 に示すように、上記熱処理により酸素析出物がインゴット内に出現するため、この酸素析出物から各領域及び各境界を識別、判別していた。ここで図 2 3 は、無欠陥のシリコン単結晶インゴットを作製可能なホットゾーンを有する結晶引上げ装置で引上げ速度を高速から低速に変化させて作製された領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含むサンプルに酸素析出熱処理した場合の再結合ライフタイムの面内分布を示す図であり、図 2 4 は図 2 3 の A-A 線断面における再結合ライフタイムを示す図である。

しかしながら、上記測定方法の場合、再結合ライフタイムの測定値がサンプル内の酸素濃度、酸素析出熱処理条件に著しく依存することが知られている。例えば、インゴット内に固溶する酸素濃度が低濃度である場合、酸素析出熱処理によって形成される酸素析出物の密度は、酸素濃度が高濃度に固溶するサンプルと比較して低密度であることから、再結合ライフタイムの測定

値の差分値が小さくなる。

一方、インゴット内に固溶する酸素濃度が高濃度である場合についても、領域[Pv]及び領域[Pi]において固溶する酸素濃度に依存して酸素析出物量が析出過多となり両者の少数キャリア拡散長の測定値の差分値が小さく、優位性が明確にならない。このように低酸素濃度、高酸素濃度において、領域[Pv]と領域[Pi]との境界領域を明確にすることができない問題があった。

更に、酸素析出熱処理には長時間の熱処理が必要なだけでなく、熱処理条件によってインゴット内の酸素析出に影響を与えることから点欠陥領域の境界領域が領域[Pv]又は領域[Pi]のいずれかの領域側にシフトすることになる。従って、本来の点欠陥領域を識別、判別することが困難となっていた。

本発明の目的は、インゴットに固溶する酸素濃度に依存することなくインゴット内の領域[Pv]及び領域[Pi]並びにこれらの境界を高い精度でかつ短時間に識別する、シリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法を提供することにある。

#### 発明の開示

請求項1に係る発明は、図1に示すように、(a1)シリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたシリコン単結晶インゴットを軸方向に単結晶インゴット中心軸を含むように切断して、領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]を含む測定用サンプルを作製する工程と、(b1)測定用サンプルをインゴット中心軸に対して対称となるように2分割して第1及び第2サンプルを作製する工程と、(c1)第1遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を第1サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、(d1)第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を第2サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、(e1)金属汚染された第1及び第2サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、600℃～1150℃

で0.5時間～30時間熱処理して第1及び第2サンプル表面にそれぞれ塗布した第1及び第2遷移金属をサンプル内部に拡散させる拡散熱処理工程と、(f1)熱処理された第1及び第2サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定する工程と、(g1)上記(f1)工程の第1サンプルの鉛直方向の測定値を第2サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせる工程と、(h1)上記(g1)工程の測定結果から、領域[P<sub>i</sub>]と領域[I]の境界及び領域[V]と領域[P<sub>v</sub>]の境界をそれぞれ規定する工程とを含むシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法である。

但し、領域[V]は空孔型点欠陥が優勢であって過剰な空孔が凝集した欠陥を有する領域、領域[P<sub>v</sub>]は空孔型点欠陥が優勢であって空孔が凝集した欠陥を有しない領域、領域[P<sub>i</sub>]は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有しない領域及び領域[I]は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域である。

請求項1に係る発明では、高い精度で領域[V]と領域[P<sub>v</sub>]の境界を規定する第1遷移金属の再結合ライフタイム分布と、高い精度で領域[P<sub>i</sub>]と領域[I]の境界を規定する第2遷移金属の再結合ライフタイム分布を組み合わせることで、インゴット内に固溶する酸素濃度に依存することなく、高い精度でかつ短時間に領域[P<sub>v</sub>]及び領域[P<sub>i</sub>]並びにこれらの境界を規定する。

請求項2に係る発明は、図7に示すように、(a2)シリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたシリコン単結晶インゴットを軸方向に単結晶インゴット中心軸を含むように切断して、領域[V]、領域[P<sub>v</sub>]、領域[P<sub>i</sub>]及び領域[I]を含む測定用サンプルを作製する工程と、(b2)測定用サンプルをインゴット中心軸に対して対称となるように2分割して第1及び第2サンプルを作製する工程と、(c2)第1遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を第1サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、(d2)第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を第2サンプルの表面に塗布して金

属汚染する工程と、(e2) 金属汚染された第 1 及び第 2 サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、600℃～1150℃で0.5時間～30時間熱処理して第 1 及び第 2 サンプル表面にそれぞれ塗布した第 1 及び第 2 遷移金属をサンプル内部に拡散させる拡散熱処理工程と、(f2) 熱処理された第 1 及び第 2 サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定する工程と、(g2) 上記(f2)工程の第 1 サンプルの鉛直方向の測定値を第 2 サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせる工程と、(i2) 熱処理された第 1 サンプルを T I D 法により第 1 遷移金属の鉛直方向の濃度を求める工程と、(j2) 熱処理された第 2 サンプルを D L T S 法により第 2 遷移金属の鉛直方向の濃度を求める工程と、(k2) 上記(f2)工程の第 1 サンプルにおける鉛直方向の測定結果と上記(i2)工程の測定結果から、第 1 遷移金属濃度と再結合ライフタイムの相関直線を作成する工程と、(l2) 上記(f2)工程の第 2 サンプルにおける鉛直方向の測定結果と上記(j2)工程の測定結果から、第 2 遷移金属濃度と再結合ライフタイムの相関直線を作成する工程と、(m2) 上記(g2)工程の測定結果、上記(k2)工程の相関直線及び上記(l2)工程の相関直線から、領域 [V] 及び領域 [Pv] の境界、領域 [Pi] 及び領域 [I] の境界をそれぞれ規定する工程とを含むシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法である。

但し、領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] は請求項 1 にそれぞれ記載した意味と同じであり、T I D 法とはシリコン単結晶中に固溶する Cu 濃度を金属半導体接合ダイオードの過渡容量特性の解析から定量化する方法であり、D L T S 法とは、接合（或いは界面）に逆方向電界をかけた状態で正方向のパルス電圧を加え、空乏層内の準位にキャリアを捕獲させる方法である。

請求項 2 に係る発明では、第 1 遷移金属の再結合ライフタイム分布と第 2 遷移金属の再結合ライフタイム分布を組合わせ、更に、第 1 遷移金属の金属濃度と第 1 遷移金属の再結合ライフタイム分布から相関直線を、同様に、第 2 遷移金属の金属濃度と第 2 遷移金属の再結合ライフタイム分布から相関直線をそれぞれ作成し、組合わせた再結合ライフタイム分布と 2 つの相関直線



から、インゴット内に固溶する酸素濃度に依存することなく、高い精度でかつ短時間に領域[Pv]及び領域[Pi]並びにこれらの境界を規定する。

請求項3に係る発明は、請求項1に係る発明であって、第1遷移金属がCu又はFeであって、第2遷移金属がNi又はCoである測定方法である。

請求項3に係る発明では、上記第1及び第2遷移金属のうち、第1遷移金属をCu、第2遷移金属をNiの組合わせにすると、領域[Pv]及び領域[Pi]の再結合ライフタイムが顕著に異なるため、領域[Pv]及び領域[Pi]の境界をより明確に判別できる。

請求項4に係る発明は、請求項2に係る発明であって、第1遷移金属がCuであって、第2遷移金属がFeである測定方法である。

請求項5に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、(e1)工程又は(e2)工程における第1遷移金属及び第2遷移金属の拡散熱処理を600℃～1150℃で0.5時間～24時間熱処理する測定方法である。

請求項6に係る発明は、請求項1又は2に係る発明であって、(f1)工程又は(f2)工程における再結合ライフタイム測定をLM-PCD（レーザ／マイクロ波光導電率減衰法）を用いて測定する測定方法である。

請求項7に係る発明は、請求項1又は3に係る発明であって、第2サンプルに金属汚染させる第2遷移金属がNiであるとき、(e1)工程で熱処理された第2サンプル表面を選択エッチングする工程を更に含む測定方法である。

第2遷移金属がNiの場合、第2サンプルに拡散熱処理を施すとサンプル表面にはNiシリサイドが形成される。このNiシリサイドが形成されると、次に続く再結合ライフタイム測定を施す工程において、表面再結合速度の増加を招き、正確な数値が測定できない不具合を生じる。そのため、サンプル表面を選択エッチングしてNiシリサイドを除去する。

請求項8に係る発明は、図13に示すように、(a3)ホウ素をドーブしたシリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたp型シリコン単結晶インゴットを軸方向にスライスして、領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]を含む測定用サンプルを作製する工程と、(b3)遷移金属Mが1～1000ppmの濃度で溶解している遷移金属溶液をサンプルの表面に塗布

して金属汚染する工程と、(c3) 金属汚染されたサンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、 $600^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の第1温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することによりサンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で急速加熱して0.5時間～4時間熱処理し、熱処理炉内から素早く引出すことによりサンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で急速冷却してサンプル表面に塗布した遷移金属Mをサンプル内部に拡散させる拡散熱処理工程と、(d3) サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、第1温度より $150^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 低い $450^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ の第2温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することによりサンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で急速加熱して0.5時間～4時間熱処理し、熱処理炉内から素早く引出すことによりサンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で急速冷却してサンプル内部に拡散した遷移金属Mから金属シリサイドを形成させるシリサイド形成熱処理工程と、(e3) サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、第2温度より $450^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 高い $900^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の第3温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することによりサンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で急速加熱して0.5時間～4時間熱処理し、熱処理炉内から素早く引出すことによりサンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で急速冷却してサンプル内部に形成された金属シリサイドを溶解させる溶解熱処理工程と、(f3) 溶解熱処理されたサンプル全体における遷移金属Mの形成する再結合中心の濃度を測定し、この測定結果より相関関数を求める工程と、(g3) 溶解熱処理されたサンプル全体における少数キャリア拡散長を測定する工程と、(h3) サンプルに熱又は光エネルギーを注入する工程と、(i3) 熱又は光エネルギーを注入したサンプル全体における少数キャリア拡散長を測定する工程と、(j3) 上記(g3)工程の測定結果と上記(i3)工程の測定結果から少数キャリア拡散長の差分を求める工程と、(k3) 上記(f3)工程で得られた相関関数と上記(j3)工程で得られた少数キャリア拡散長の差分から、サンプルにおける領域[Pv]及び領域[Pi]並びにこれらの境界を規定する工程とを含むシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法である。

請求項 8 に係る発明では、遷移金属 M の高い溶解熱処理温度依存性を用いることで、インゴット内に固溶する酸素濃度に依存することなく、高い精度でかつ短時間に領域 [P<sub>v</sub>] 及び領域 [P<sub>i</sub>] 並びにこれらの境界を規定する。

請求項 9 に係る発明は、請求項 8 に係る発明であって、遷移金属 M が Fe である測定方法である。

請求項 10 に係る発明は、請求項 8 に係る発明であって、(g3)工程及び(i3)工程における少数キャリア拡散長を SPV (表面起電力法) を用いて測定する測定方法である。

請求項 11 に係る発明は、請求項 8 に係る発明であって、(f3)工程における遷移金属 M の形成する再結合中心の濃度を DLTS (過渡容量分光法) を用いて測定する測定方法である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の第 1 測定方法における測定用サンプルに関するフローチャートである。

図 2 はボロンコフの理論に基づいた、V/G をよこ軸にとり、空孔型点欠陥濃度と格子間シリコン型点欠陥濃度を同一のたて軸にとって、V/G と点欠陥濃度との関係を示す図である。

図 3 は本発明の第 1 測定方法の工程(a1)及び工程(b1)及び第 2 測定方法の工程(a2)及び工程(b2)におけるインゴットから第 1 及び第 2 サンプルを作製する状況を示す図である。

図 4 は本発明の第 1 測定方法の工程(f1)における無欠陥のシリコン単結晶インゴットを作製可能なホットゾーンを有する結晶引上げ装置で作製された領域 [V]、領域 [P<sub>v</sub>]、領域 [P<sub>i</sub>] 及び領域 [I] を含む第 1 及び第 2 サンプルに拡散熱処理した場合の再結合ライフタイムの面内分布を示す図である。

図 5 は本発明の第 1 測定方法における低酸素濃度の第 2 サンプルを LM-PCD 法により測定したときのエッチング前後におけるサンプル全体の Ni

の再結合ライフタイムを示す図である。

図6は本発明の第1測定方法の工程(g1)における低酸素濃度の第1及び第2サンプルをLM-PCD法により測定し、得られた再結合ライフタイムを鉛直方向に重ね合わせた再結合ライフタイム分布を示す図である。

図7は本発明の第2測定方法における測定用サンプルに関するフローチャートである。

図8は本発明の第2測定方法の工程(f2)における低酸素濃度の第1サンプルをLM-PCD法により測定したときのサンプル全体のCuの再結合ライフタイムの面内分布を示す図である。

図9は本発明の第2測定方法の工程(f2)における低酸素濃度の第2サンプルをLM-PCD法により測定したときのサンプル全体のFeの再結合ライフタイムの面内分布を示す図である。

図10は本発明の第2測定方法の工程(g2)における低酸素濃度の第1及び第2サンプルをLM-PCD法により測定し、得られた再結合ライフタイムを鉛直方向に重ね合わせた再結合ライフタイム分布を示す図である。

図11は本発明の第2測定方法の工程(k2)において、低酸素濃度の第1サンプルのLM-PCD法による測定値の逆数とTID法による測定値とをプロットしたときの検量線を示す図である。

図12は本発明の第2測定方法の工程(l2)において、低酸素濃度の第2サンプルのLM-PCD法による測定値の逆数とDLTS法による測定値とをプロットしたときの検量線を示す図である。

図13は本発明の第3の測定方法における測定用サンプルに関するフローチャートである。

図14は本発明の第3の測定方法の工程(a3)におけるp型インゴットから測定用サンプルを作製する状況を示す図である。

図15は実施例1～3及び比較例1～5のFe再結合中心濃度の径方向分布図である。

図16は図15のウェーハ中心から0mm及び50mmにおけるFe再結合中心濃度分布図である。

図 17 は実施例 2 における領域 [Pv] と領域 [Pi] の Fe 濃度のウェーハ面内分布図である。

図 18 は実施例 3 における領域 [Pv] と領域 [Pi] の Fe 濃度のウェーハ面内分布図である。

図 19 は比較例 1 における領域 [Pv] と領域 [Pi] の Fe 濃度のウェーハ面内分布図である。

図 20 は比較例 2 における領域 [Pv] と領域 [Pi] の Fe 濃度のウェーハ面内分布図である。

図 21 は比較例 4 における領域 [Pv] と領域 [Pi] の Fe 濃度のウェーハ面内分布図である。

図 22 は比較例 5 における領域 [Pv] と領域 [Pi] の Fe 濃度のウェーハ面内分布図である。

図 23 は無欠陥のシリコン単結晶インゴットを作製可能なホットゾーンを有する結晶引上げ装置で作製された領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含むサンプルに析出熱処理した場合の再結合ライフタイムの面内分布を示す図である。

図 24 は図 23 の A-A 線断面における再結合ライフタイムを示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

#### (1) 本発明の測定方法の対象となるインゴット

本発明の第 1 及び第 2 測定方法の対象となるインゴットは、シリコン融液から領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] を含むように V/G 比を制御して引上げられる。

またこのインゴットはその酸素濃度が  $8.0 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3 \sim 1.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$  (旧 ASTM、以下同じ) の範囲にあるか、又はこのインゴットをスライスされたサンプルを窒素雰囲気下で  $800^\circ\text{C}$  で 4 時間熱処理し、更に続いて  $1000^\circ\text{C}$  で 16 時間熱処理した後に再結合ライフタイムを測定したときにこのサンプルにおける、領域 [Pv] と領域 [Pi] の境界を識

別不能であるインゴットである。

本発明の第3測定方法の対象となるインゴットは、ホウ素をドープしたシリコン融液から領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]を含むようにV/G比を制御して引上げられる。

こうしたインゴットは、CZ法又は磁場印加CZ法によりホットゾーン炉内のシリコン融液からボロンコフ(Voronkov)の理論に基づいて引上げられる。一般的に、CZ法又は磁場印加CZ法によりホットゾーン炉内のシリコン融液からシリコン単結晶のインゴットを引上げたときには、シリコン単結晶における欠陥として、点欠陥(point defect)と点欠陥の凝集体(agglomerates: 三次元欠陥)が発生する。点欠陥は空孔型点欠陥と格子間シリコン型点欠陥という二つの一般的な形態がある。空孔型点欠陥は一つのシリコン原子がシリコン結晶格子で正常的な位置の一つから離脱したものである。このような空孔が凝集し空孔型欠陥を形成する。一方、格子間シリコンが凝集し格子間シリコン型欠陥を形成する。

点欠陥は一般的にシリコン融液(溶融シリコン)とインゴット(固状シリコン)の間の接触面で導入される。しかし、インゴットを継続的に引上げることによって接触面であった部分は引上げとともに冷却していく。冷却の間、空孔又は格子間シリコンは拡散や対消滅反応をする。約1100℃まで冷却した時点での過剰な点欠陥が空孔型欠陥の凝集体(vacancy agglomerates)又は格子間シリコン型欠陥の凝集体(interstitial agglomerates)を形成する。言い換えれば、過剰な点欠陥が凝集体を形成して発生する三次元構造である。

空孔型欠陥の凝集体は前述したCOPの他に、LSTD(Laser Scattering Tomograph Defects)又はFPD(Flow Pattern Defects)と呼ばれる欠陥を含み、格子間シリコン型欠陥の凝集体は前述したL/Dと呼ばれる欠陥を含む。FPDとは、インゴットをスライスして作製されたシリコンウェーハを30分間セコエッチング(Secco etching、 $\text{HF}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0.15\text{mol/l})=2:1$ の混合液によるエッチング)したときに現れる特異なフローパターンを呈する痕跡の源であり、LSTDとは、シリコン単結晶内に赤外線

照射したときにシリコンとは異なる屈折率を有し散乱光を発生する源である。

ボロンコフの理論は、欠陥の数が少ない高純度インゴットを成長させるために、インゴットの引上げ速度を $V$  (mm/分)、シリコン融液とシリコンインゴットの固液界面近傍の温度勾配を $G$  (°C/mm) とするとき、 $V/G$  (mm<sup>2</sup>/分・°C) を制御することである。この理論では、図2に示すように、 $V/G$ をよこ軸にとり、空孔型欠陥濃度と格子間シリコン型欠陥濃度を同一のたて軸にとって、 $V/G$ と点欠陥濃度との関係を図式的に表現し、空孔領域と格子間シリコン領域の境界が $V/G$ によって決定されることを説明している。より詳しくは、 $V/G$ 比が臨界点 $(V/G)_1$ 以上では空孔濃度が上昇したインゴットが形成される反面、 $V/G$ 比が臨界点 $(V/G)_1$ 以下では格子間シリコン濃度が上昇したインゴットが形成される。図2において、[I] は格子間シリコンが優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域 ( $(V/G)_1$ 以下) を示し、[V] は空孔が優勢であって空孔が凝集した欠陥を有する領域 ( $(V/G)_2$ 以上) を示し、[P] は空孔型欠陥の凝集体及び格子間シリコン型欠陥の凝集体が存在しないパーフェクト領域 ( $(V/G)_1 \sim (V/G)_2$ ) を示す。領域[P]に隣接する側の領域[V]との境界にはOISF核を形成するPバンド領域 ( $(V/G)_2 \sim (V/G)_3$ ) が存在する。Pバンド領域は微小な板状析出物が存在し、酸化性雰囲気下での熱処理でOISF (積層欠陥) が形成される。また領域[P]に隣接する側の領域[I]の境界にはBバンド領域 ( $(V/G)_4 \sim (V/G)_1$ ) が存在する。Bバンド領域とは、格子間シリコンの凝集体が核となり熱処理によって酸素析出が高濃度に発生している領域である。

このパーフェクト領域[P]は更に領域[Pi]と領域[Pv]に分類される。[Pi]は $V/G$ 比が上記 $(V/G)_1$ から臨界点までの領域であり、格子間シリコンが優勢であって凝集した欠陥を有しない領域である。[Pv]は $V/G$ 比が臨界点から上記 $(V/G)_2$ までの領域であり、空孔が優勢であって凝集した欠陥を有しない領域である。即ち、[Pi]は領域[I]に隣接し、かつ侵入型転位を形成し得る最低の格子間シリコン濃度未満の格子間シリコン

濃度を有する領域であり、 $[P_v]$  は領域  $[V]$  に隣接し、かつ  $OISF$  核を形成し得る最低の空孔濃度未満の空孔濃度を有する領域である。

従って、本発明の測定方法の対象となるインゴットは、領域  $[V]$ 、領域  $[P_v]$ 、領域  $[P_i]$  及び領域  $[I]$  を含むためには、 $V/G$  比が上記  $(V/G)_4$  以下から臨界点、 $(V/G)_3$  以上とそれぞれの領域を含むように制御されて引上げられることになる。

## (2) 本発明の第 1 測定方法

次に図 1 及び図 3 に基づいて本発明の第 1 測定方法を説明する。

図 1 に示すように、先ずテストインゴットから測定用サンプルを作製する(工程(a1))。即ち、 $CZ$  法又は磁場印加  $CZ$  法に基づく引上げ装置の石英るつぼに貯留されたシリコン融液からインゴットを引上げる。このとき上述した領域  $[V]$ 、領域  $[P_v]$ 、領域  $[P_i]$  及び領域  $[I]$  がインゴットの軸方向に含むように、インゴットの引上げ速度  $V$  (mm/分) を高速(トップ側)から低速(ボトム側)又は低速(ボトム側)から高速(トップ側)に速度を変えて引上げる。

図 3 に示すように、テストで得られたインゴットを軸方向にインゴット中心軸を含むように切断し、かつミラーエッチングすることにより、 $500 \sim 2000 \mu m$  の厚さを有する、表面が鏡面化した測定用サンプルが作られる(図 3 (a) 及び図 3 (b))。この測定用サンプルには領域  $[V]$ 、領域  $[P_v]$ 、領域  $[P_i]$  及び領域  $[I]$  がそれぞれ含まれる。図 3 (a) に示されるインゴットは、引上げ速度  $V$  (mm/分) を高速(トップ側)から低速(ボトム側)に速度を変えて引上げたインゴットである。

測定用サンプルに固溶する酸素濃度を  $FT-IR$  (Fourier transform infrared absorption spectroscopy) 法により測定し、酸素濃度が  $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$  以上である場合には、窒素雰囲気下で  $800^\circ\text{C}$  で 4 時間熱処理し、更に続いて  $1000^\circ\text{C}$  で 16 時間熱処理する。この熱処理した測定用サンプルの再結合ライフタイムを  $LM-PCD$  法でサンプル全体にわたって測定する。図 2 3 は測定結果の一例である。図 2 3 に示すように、上記 2 段熱処理により酸素析出物が高密度にサンプル内に出現する。その濃度分布に応じ



て、サンプル全体が領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]が明瞭に識別される。領域[V]内にはOISF核を形成するPバンド領域が存在し、領域[I]内にはBバンド領域が存在する。

一方、測定用サンプルの酸素濃度が $1.0 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>未満である場合には、上記と同様に測定用サンプルを熱処理して測定用サンプルの再結合ライフタイムの測定しても、図5に示すように、この再結合ライフタイムの測定結果からでは、パーフェクト領域[P]が領域[Pv]であるか、又は領域[Pi]であるかを識別することができない。

このため、本発明では、測定用サンプルを図3(b)の矢印に示す位置でインゴット中心軸に対して対称となるように2分割する(工程(b1))。上記工程(b1)により分割した測定用サンプルを、図3(c)に示すように、第1サンプル及び第2サンプルとする。

図1に戻って、第1遷移金属が1～1000 ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を第1サンプルの表面に塗布してこの第1サンプルを金属汚染する(工程(c1))。第1遷移金属としてはCu、Feが好ましい。第1遷移金属溶液は第1遷移金属が1～1000 ppm、好ましくは1～100 ppmの濃度で溶解している溶液である。特にCu又はFeが10～100 ppmの濃度で溶解している原子吸光用標準溶液が入手が可能でかつ濃度精度に優れるため好ましい。塗布方法としては、スピンコート法、ディッピング法が挙げられる。第1遷移金属溶液の濃度が下限値未満では、各領域の境界が十分に判別できず、再結合ライフタイムを高精度に測定することができない。また上限値を越えるとサンプルの表面及び裏面に遷移金属が拡散して表裏面の近傍で金属シリサイド(析出物)を形成することから、サンプル内部(結晶中)に深いエネルギー準位である再結合中心を形成することができない。

第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1000 ppmの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を第2サンプルの表面に塗布してこの第2サンプルを金属汚染する(工程(d1))。第2遷移金属としてはNi、Coが好ましい。第2遷移金属溶液は第2遷移金属が1～1000 ppm、好ましくは1～

100 ppmの濃度で溶解している溶液である。特にNi又はCoが10～100 ppmの濃度で溶解している原子吸光用標準溶液が入手が可能でかつ濃度精度に優れるため好ましい。塗布方法は上記第1遷移金属の塗布方法と同様の方法を使用する。第2遷移金属溶液の濃度が下限値未満では、各領域の境界が十分に判別できず、再結合ライフタイムを高精度に測定することができない。また上限値を越えるとサンプルの表面及び裏面に遷移金属が拡散して表裏面の近傍で金属シリサイド（析出物）を形成することから、サンプル内部（結晶中）に深いエネルギー準位である再結合中心を形成することができない。

次に、第1及び第2サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素又はそれらの混合ガス雰囲気下、600℃～1150℃で0.5時間～30時間熱処理して、第1及び第2サンプル表面にそれぞれ塗布した第1及び第2遷移金属をサンプル全体に拡散させる（工程(e1)）。熱処理の方法として、0.5～10℃/分の速度で昇温して600～1150℃の温度で0.5～30時間、好ましくは0.5時間～24時間熱処理する。5～10℃/分の速度で昇温して900～1000℃で1～2時間熱処理することがより好ましい。熱処理の時間及び温度が下限値未満では遷移金属が十分にサンプル内に拡散しない。また上限値を越えるとサンプルの表面及び裏面に遷移金属が拡散して表裏面の近傍で金属シリサイド（析出物）を形成することから、サンプル内部（結晶中）に深いエネルギー準位である再結合中心を形成することができない。

第2サンプルに汚染させた第2遷移金属がNiの場合、熱処理した第2サンプルの再結合ライフタイムを測定すると、図5に示すように、領域[Pi]と領域[I]の再結合ライフタイムが十分に増加せず、この領域間の境界を識別することができない。Niは第1遷移金属のCuやFeと比べて拡散係数が大きいいため熱処理によりサンプル表面近傍に析出しているためである。そこでNH<sub>3</sub>とHFとCH<sub>3</sub>COOHを含むエッチング液でサンプル表面をエッチングする。このエッチングにより表面近傍に存在するNiは除去される。この状態で再度、第2サンプルの再結合ライフタイムを測定すると、化学エッ

チング後では、領域 [P i] と領域 [I] での再結合ライフタイムの増加が顕著であり、一方、領域 [V] は、化学エッチング前後での再結合ライフタイムに変化がないことが判る。

次に、熱処理された第 1 及び第 2 サンプルについて遷移金属の再結合ライフタイムの測定を行う（工程(f1)）。測定には LM-PCD（レーザ／マイクロ波光導電率減衰法）が好ましい。LM-PCD によりサンプル全体にわたって再結合ライフタイムを定量化する。第 1 及び第 2 サンプルの再結合ライフタイムを図 4 にそれぞれ示す。図 4 に示すように、第 1 サンプルは再結合ライフタイムが最も低い領域は、領域 [P i] であり、最も高いのは領域 [P v] であった。第 2 サンプルでは再結合ライフタイムが最も低い領域は、領域 [P v] であり、最も高いのは領域 [P i] であった。

第 1 及び第 2 サンプルの再結合ライフタイムを測定し、第 1 サンプルの鉛直方向の測定値を第 2 サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせる（工程(g1)）。第 1 遷移金属に Cu を、第 2 遷移金属に Ni を用い、第 2 サンプルに選択エッチングを施した第 1 及び第 2 サンプルの再結合ライフタイムを測定し、第 1 サンプルの鉛直方向の測定値を第 2 サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせた結果を図 6 に示す。図 6 において、それぞれよこ軸はサンプルを切断する前のインゴットの軸方向に相当する。

Cu が拡散した第 1 サンプルの場合は領域 [P v] の再結合ライフタイムがその他の点欠陥領域と比較して高い。一方、Ni が拡散した第 2 サンプルの場合は、再結合ライフタイムが最も高い領域は領域 [P i] であることが判る。従って、遷移金属の種類と点欠陥領域の再結合ライフタイム依存性から領域 [P v] 及び領域 [P i] を識別することができる。

結晶の同一部位から作製されたサンプルに Ni 及び Cu をそれぞれのサンプルに表面汚染し拡散処理後の再結合ライフタイム分布を測定することにより遷移金属の種類によって各種点欠陥領域での再結合ライフタイムが顕著に異なる性質を利用して領域 [P v] 及び領域 [P i] の識別を実現できる。

このように本発明の第 1 測定方法では、インゴット内に固溶する酸素を測定対象とした識別方法ではないため、インゴット内に固溶する酸素濃度に依

存することがない。また酸素析出熱処理条件に左右されることがないため、高い精度で識別することができる。

### (3) 本発明の第2測定方法

次に図7に基づいて本発明の第2測定方法を説明する。

まず、工程(a2)及び工程(b2)は前述した第1測定方法の工程(a1)及び工程(b1)と同様である。次いで、図7に示すように、第1遷移金属が1～1000 ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を第1サンプルの表面に塗布してこの第1サンプルを金属汚染する(工程(c2))。ここでの第1遷移金属にはCuが選択される。次に、第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1000 ppmの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を第2サンプルの表面に塗布してこの第2サンプルを金属汚染する(工程(d2))。ここでの第2遷移金属にはFeが選択される。工程(e2)では前述した第1測定方法の工程(e1)と同様の条件で第1及び第2サンプルに拡散熱処理を施す。

次に、熱処理された第1及び第2サンプルについて遷移金属の再結合ライフタイムの測定を行う(工程(f2))。測定にはLM-PCDが好ましい。LM-PCDによりサンプル全体にわたって再結合ライフタイムを定量化する。第1及び第2サンプルの再結合ライフタイムを図8及び図9にそれぞれ示す。図8に示すように、第1サンプルは再結合ライフタイムが最も高い領域は[P<sub>i</sub>]であり、最も低いのは領域[V]であった。また図9に示すように、第2サンプルでは再結合ライフタイムが最も低い領域は、領域[P<sub>i</sub>]であり、最も高いのは領域[P<sub>v</sub>]であった。

この第1サンプルの再結合ライフタイム測定の鉛直方向の測定値を第2サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせる(工程(g2))。第1サンプルの鉛直方向の測定値を第2サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせた結果を図10に示す。図10において、それぞれよこ軸はサンプルを切断する前のインゴットの軸方向に相当する。Cuが拡散した第1サンプルの場合は領域[P<sub>v</sub>]の再結合ライフタイムがその他の点欠陥領域と比較して高い。一方、Feが拡散した第2サンプルの場合は、再結合ライフタイムが最も低い領域は領域[P<sub>v</sub>]であることが判る。従って、遷移金属の種類と点欠陥領域の再結

合ライフタイム依存性から領域 [P<sub>v</sub>] 及び領域 [P<sub>i</sub>] を識別することができる。

次に、熱処理された第1サンプルをT I D法により第1遷移金属の鉛直方向の濃度を求める(工程(i2))。T I D法によりサンプル内に第1遷移金属であるCuによって形成される再結合中心の濃度を定量化する。T I D (Transient Ion Drift) 法とはシリコン単結晶中に固溶するCu濃度を金属半導体接合ダイオードの過渡容量特性の解析から定量化する方法である。熱平衡状態においては空間電荷層領域に均一にCu<sup>+</sup>イオンが分布していると仮定する。金属半導体接合ダイオード(P型Si)に正電圧を印加すると表面近傍のCu<sup>+</sup>イオンは空間電荷層の端にドリフトし、高濃度なCu<sup>+</sup>イオンが蓄積される。蓄積状態においては空間電荷層の端では、Cu<sup>+</sup>イオンは熱拡散によりその一部が空間電荷層の外側へ拡散する。再び、ゼロバイアスの状態においてはCu<sup>+</sup>イオンは表面近傍及び空間電荷層の端から熱拡散していくと考えられる。T I D法はゼロバイアス状態からの空間電荷層領域に蓄積されたCu<sup>+</sup>イオン濃度の濃度変化を接合容量の過渡応答減衰特性を測定し定量化を実現できる評価方法である。

続いて、熱処理された第2サンプルをD L T S法により第2遷移金属の鉛直方向の濃度を求める(工程(j2))。D L T S法によりサンプル内に第2遷移金属であるFeによって形成される再結合中心の濃度を定量化する。D L T S (Deep Level Transient Spectroscopy; 過渡容量分光法) 法とは、接合(或いは界面)に逆方向電界をかけた状態で正方向のパルス電圧を加え、空乏層内の準位にキャリアを捕獲させる方法である。

再結合ライフタイムと再結合中心濃度の両者には相関があることが推察されることから、工程(f2)で得られた第1サンプルの再結合ライフタイム測定値の逆数と工程(i2)の測定値とをプロットして第1遷移金属濃度と再結合ライフタイムの相関直線を作成する(工程(k2))。図11に工程(k2)で作成した相関直線を示す。更に、工程(f2)で得られた第2サンプルの再結合ライフタイム測定値の逆数と工程(j2)の測定値とをプロットして第2遷移金属濃度と再結合ライフタイムの相関直線を作成する(工程(l2))。図12に工程(l

2)で作成した相関直線を示す。図11及び図12の相関直線から各種点欠陥領域での再結合中心濃度が判り、遷移金属の種類と点欠陥種によって再結合中心濃度が顕著に異なることが判る。

最後に、工程(g2)の測定結果、工程(k2)の相関直線及び工程(l2)の相関直線から、領域[V]及び領域[Pv]の境界、領域[Pi]及び領域[I]の境界をそれぞれ規定する(工程(m2))。あらかじめ相関直線(検量線)を作成することにより、Cu及びFe拡散試料の再結合ライフタイムをLM-PCDで測定することにより、領域[Pv]及び領域[Pi]を識別することができる。

結晶の同一部位から作製されたサンプルにCu及びFeをそれぞれのサンプルに表面汚染し拡散熱処理後の再結合ライフタイム分布を測定し、TID法及びDLTS法によりCu及びFe濃度を測定し、更に相関直線(検量線)を作成することにより、遷移金属の種類によって各種点欠陥領域での再結合ライフタイムが顕著に異なる性質を利用して領域[Pv]及び領域[Pi]の識別を実現できる。

このように本発明の第2測定方法では、インゴット内に固溶する酸素を測定対象とした識別方法ではないため、インゴット内に固溶する酸素濃度に依存することがない。また酸素析出熱処理条件に左右されることがないため、高い精度で識別することができる。

#### (4) 本発明の第3の測定方法

次に図13及び図14に基づいて本発明の測定方法を説明する。

図13に示すように、先ずp型のテストインゴットから測定用サンプルを作製する(工程(a3))。即ち、CZ法又はMCZ法に基づく引上げ装置の石英るつぽに貯留されたホウ素をドーブしたシリコン融液からp型のインゴットを引上げる。このとき上述した領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]がインゴットの軸方向に含むように、インゴットの引上げ速度V(mm/分)を高速(トップ側)から低速(ボトム側)又は低速(ボトム側)から高速(トップ側)に速度を変えて引上げる。次いで、図14に示すように、テストで得られたインゴットを軸方向にスライスし、かつミラーエ

ツチングすることにより、 $500 \sim 2000 \mu\text{m}$ の厚さを有する、表面が鏡面化した測定用サンプルが作られる。図14(a)では、引上げ速度 $V$  ( $\text{mm}/\text{分}$ )を高速(トップ側)から低速(ボトム側)に速度を変えて引上げている。

次いで図13に戻って、測定用サンプルに遷移金属 $M$ が $1 \sim 1000 \text{ ppm}$ の濃度で溶解している遷移金属溶液を塗布してこのサンプルを金属汚染する(工程(b3))。遷移金属 $M$ としては $\text{Fe}$ が好ましい。遷移金属溶液は遷移金属 $M$ が $1 \sim 1000 \text{ ppm}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \text{ ppm}$ の濃度で溶解している溶液である。特に $\text{Fe}$ が $10 \sim 100 \text{ ppm}$ の濃度で溶解している原子吸光用標準溶液が入手が可能でかつ濃度精度に優れるため好ましい。塗布方法としては、スピンコート法、ディッピング法が挙げられる。遷移金属溶液の濃度が下限値未満では、各領域の境界が十分に判別できず、上限値を越えると試料表面に金属が析出する不具合を生じる。以下、本実施の形態では遷移金属 $M$ に $\text{Fe}$ を用いた場合について説明する。

次に、測定用サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素又はそれらの混合ガス雰囲気下、 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の第1温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することによりサンプルを $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で急速加熱して $0.5$ 時間 $\sim 4$ 時間熱処理し、熱処理炉内から素早く引出すことによりサンプルを $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で急速冷却して、表面に塗布した $\text{Fe}$ をサンプル全体に拡散させる(工程(c3))。本明細書で急速加熱とはサンプルを $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度、好ましくは $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上、更に好ましくは $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上で加熱することをいい、サンプルが反ったり、割れたりしない限り、昇温速度は高い方が好ましい。また同様に、急速冷却とはサンプルを $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度、好ましくは $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上、更に好ましくは $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上で冷却することをいう。本発明で行われる熱処理方法は、従来の熱処理方法で行われるランピング処理は施さず、 $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で急速加熱、 $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で急速冷却するために、サンプルの熱処理炉内への投入及び引出しを $10 \text{ cm}/\text{分} \sim 150 \text{ cm}/\text{分}$ の速度で行う。この(c3)工程を施してサンプル中に $\text{Fe}$ を拡散させると、拡

散したF eは格子点位置に存在しているホウ素(B)とドナーアクセプタペアであるF e-B結合を形成する。この結合は正イオンのF eイオンと負イオンのBイオンが静電引力で結合し、シリコンのエネルギーバンドギャップ中に0.1 eVの深いエネルギー準位を形成している。拡散熱処理を施したサンプルのF e-B結合の濃度は結晶中に固溶している酸素濃度に依存する。これは真性点欠陥の各領域において析出核形成密度が異なるからである。例えば、高酸素濃度結晶の場合、各領域での析出が促進され、領域[Pv]、領域[Pi]におけるF e-B濃度に優位性がなくなる。従って、単に拡散熱処理を施しただけのサンプルでは、各境界領域をF e-B濃度で規定することができない。この拡散熱処理では800~900℃の第1温度で0.5~1時間熱処理することが好ましい。第1温度及び保持時間が下限値未満では遷移金属が十分にサンプル内に拡散しない。

次に、測定用サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素又はそれらの混合ガス雰囲気下、第1温度より150℃~450℃低い450℃~550℃の第2温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することによりサンプルを3.3℃/分以上の昇温速度で急速加熱して0.5時間~4時間熱処理し、熱処理炉内から素早く引出すことによりサンプルを3.3℃/分以上の降温速度で急速冷却してサンプル全体に拡散したF eから金属シリサイドを形成させる(工程(d3))。この(d3)工程でのサンプルの熱処理炉内への投入及び引出しは上記(c3)工程と同様に10cm/分~15.0cm/分の速度で行われる。この(d3)工程を施すことにより、サンプル中に拡散して各領域にF e-B結合を形成している格子間F eの一部は $\beta$ -F eSi<sub>2</sub>を形成する。そのため、格子間に固溶する格子間F e濃度は減少する。但し、領域[Pv]と領域[Pi]での $\beta$ -F eSi<sub>2</sub>の生成率は各領域の真性点欠陥の種類により異なると考えられる。例えば、領域[Pi]では $\beta$ -F eSi<sub>2</sub>の生成率が領域[Pv]と比較して高いことから各領域でのF e-B濃度の差に優位性がなくなる。この(d3)工程は、各領域における点欠陥の種類と $\beta$ -F eSi<sub>2</sub>の生成率依存性を利用して結晶中に固溶しているF e濃度を面内一定にするために施される。このシリサイド形成熱処理では500~550℃の第2温度で0.5~



1時間熱処理することが好ましい。第2温度及び保持時間が下限値未満では十分に金属シリサイドが形成されない。また上限値を越えると結晶中において酸素析出物が形成される不具合を生じる。

更に、サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素又はそれらの混合ガス雰囲気下、第2温度より450℃～550℃高い900℃～1100℃の第3温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することによりサンプルを3.3℃/分以上の昇温速度で急速加熱して0.5時間～4時間熱処理し、熱処理炉内から素早く引出すことによりサンプルを3.3℃/分以上の降温速度で急速冷却してサンプル内部に形成された金属シリサイドを溶解させる（工程(e3)）。この(e3)工程でのサンプルの熱処理炉内への投入及び引出しは上記(c3)工程及び(d3)工程と同様に10cm/分～150cm/分の速度で行われる。(e3)工程を施すことにより、上記(d3)工程で形成した $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>を $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>に相変化させて電氣的に不活性とする。更に、上記(d3)工程で $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>を形成せずにFe-B結合を保持していた格子間Feを放出させる。この溶解熱処理では900～1000℃で0.5～1時間熱処理することが好ましい。第3温度及び保持時間が下限値未満では十分に金属シリサイドが溶解されない。また上限値を越えると結晶中において酸素析出物が形成される不具合を生じる。

上記工程(c3)～工程(e3)の各種熱処理を施したサンプル全体におけるFeの形成する再結合中心の濃度をDLTSにより測定し、この測定値を基に相関関数を求める（工程(f3)）。

サンプルの少数キャリア拡散長をSPV法（表面起電力法）により測定する（工程(g3)）。この(g3)工程及び後述する(i3)工程において、各領域におけるFeの再放出量の点欠陥種依存性を利用して、結晶中に固溶している電氣的に活性な欠陥である格子間FeのみをSPV法により測定する。

サンプルに熱又は光エネルギーを注入する（工程(h3)）。サンプルに100W程度の白色光源を照射するのが好ましい。サンプルに白色光源を照射することにより、サンプル中に存在しているFe-B結合は容易に乖離し、0.45eVの深いエネルギー準位がシリコン単結晶のエネルギーバンドギャ

アップ中に形成される。この乖離によって、少数キャリア拡散長は減少することになる。熱又は光エネルギーを注入して乖離した正イオンのF eイオンは結晶の格子間を拡散し、再び最も近接するホウ素とF e-B結合を形成する可逆的反応が行われる。

次に、熱又は光エネルギーを注入したサンプルの少数キャリア拡散長をSPV法により測定する（工程(i3)）。

白色光源の照射前の上記(g3)工程における測定値と照射後の上記(i3)工程における測定値から少数キャリア拡散長の差分を求める（工程(j3)）。上記(g3)工程と上記(i3)工程から得られた差分はサンプル中に固溶しているF e濃度と相関する。

上記(f3)工程で得られた相関関数と上記(j3)工程で得られた少数キャリア拡散長の差分から、サンプルにおける領域[P i]と領域[P v]並びにこれらの境界を規定する（工程(k3)）。F eの再放出量は点欠陥領域の種類に顕著に依存するため、相関関数と少数キャリア拡散長の差分との積を求めることで、サンプルにおける領域[P i]と領域[P v]並びにこれらの境界を規定することができる。

SPV測定装置に予めDLTSから得られた相関関数を測定ソフトに組込むことで、白色光源照射前後での少数キャリア拡散長の測定値と前述の相関関数を用いてウェーハの指定された位置で拡散長をそれぞれ測定することにより、面内のF e濃度の定量化を実現する。

空孔濃度が低濃度である領域[P i]では、ゲッタリングシンクであるホウ素にトラップされてF e-B結合を形成していた遷移金属（F e）が溶解熱処理により格子間に再放出される。空孔濃度が高い領域[P v]では、F e-B結合を形成していたF eが溶解熱処理により空孔に取り込まれて、析出が促進される。従って、領域[P i]の遷移金属の濃度は領域[P v]の遷移金属の濃度と比較しておよそ3倍以上の高濃度となる。このようにサンプル全体におけるF eの形成する再結合中心の濃度を測定することにより、各領域の境界を明確にすることができる。

本発明の測定方法では、インゴット内に固溶する酸素を測定対象とした識

別方法ではないため、インゴット内に固溶する酸素濃度に依存することがなく、長時間の酸素析出熱処理も不要である。また酸素析出熱処理条件に左右されることがないため、高い精度で識別することができる。

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

#### <実施例 1～3 及び比較例 1～5>

まず、ホウ素をドーブしたシリコン融液から領域 [V]、領域 [Pv]、領域 [Pi] 及び領域 [I] をそれぞれ含むように引上げ速度を変えてインゴットを引上げ、図 23 の A-A 線に位置する領域 [Pv] 及び領域 [Pi] を含む位置でインゴットを径方向にスライスして 8 枚のサンプルを得た。次いで、8 枚のサンプルの表面にスピンコート法により 100 ppm の Fe 溶液を塗布し、サンプル表面を金属汚染させた。次に、下記表 1 に示す条件で 8 枚のサンプルにそれぞれ熱処理を施した。

【表 1】

	熱処理条件		
実施例 1	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、550℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間
// 2	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、550℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、1000℃×1時間
// 3	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、550℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、1100℃×1時間
比較例 1	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間	—	—
// 2	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、550℃×1時間	—
// 3	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、550℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、600℃×1時間
// 4	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、550℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、750℃×1時間
// 5	N <sub>2</sub> 雰囲気、900℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、550℃×1時間	N <sub>2</sub> 雰囲気、800℃×1時間

各種条件での熱処理を終えたサンプルを DLT S 法によりサンプル全体における Fe の形成する再結合中心の濃度を測定し、この測定値を基に相関関数を求めた。続いて SPV 法を用いて少数キャリア拡散長を測定した。各サンプルに白色光源を照射した。白色光源照射後のサンプルを SPV 法を用いて少数キャリア拡散長を測定した。白色光源照射前後の少数キャリア拡散長の差分を求めた。相関関数と少数キャリア拡散長の差分から、サンプル内の

F eの再結合中心の濃度の拡散長（面内分布）を測定した。

図15にF e拡散試料の各種点欠陥領域から得られたF e再結合中心濃度の径方向分布を示す。また図16に図15のウェーハ中心から0 mm及び50 mmにおけるF e再結合中心濃度分布図を示す。更に図17～図22に実施例2, 3、比較例1, 2, 4及び5における領域[Pv]と領域[Pi]のF e濃度のウェーハ面内分布図を示す。

図15より明らかなように、それぞれの領域においてF e濃度が熱処理温度条件により顕著に異なることが判る。F e濃度が最も高いのは実施例2の領域[Pi]であり、F e濃度が最も低いのは比較例4の領域[Pv]であった。このように熱処理条件とそれぞれの領域によって検出されるF e濃度が異なることが判る。この結果は、F e濃度の溶解熱処理温度依存性を用いて各領域の識別、判別が可能であることを示している。

図16より明らかなように、900℃以上の溶解熱処理を施した実施例1～3は、領域[Pv]と領域[Pi]のF e濃度比が3倍以上になることが判った。

図17～図22は、実施例2, 3、比較例1, 2, 4及び5における領域[Pv]と領域[Pi]のF e濃度のウェーハ面内分布である。拡散熱処理のみの比較例1及び溶融熱処理を施していない比較例2は、F eが十分に再結合されていないため、十分な面内分布をとっておらず、各領域を識別することができていない。900℃未満の溶解熱処理を施した比較例4及び5も十分な再結合分布をとっておらず、各領域を判別することができない。これに対して900℃以上の溶解熱処理を施した実施例2及び3では、領域[Pv]と領域[Pi]のF e濃度の差が明確となり、点欠陥の境界領域を高い精度で評価できることが判った。

#### 産業上の利用可能性

本発明のシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法は、インゴット内の領域[Pv]及び領域[Pi]並びにこれらの境界を高い精度でかつ短時間に識別することができる。本発明の測定方法により領域[Pv]及び

領域 [P i] を明確に判別できることから、従来無欠陥シリコン単結晶を製造する際に問題となっていた V / G 制御を精密に制御することができ、無欠陥シリコン単結晶の安定した量産を実現できる。

## 請求の範囲

1. (a1) シリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたシリコン単結晶インゴットを軸方向に前記単結晶インゴット中心軸を含むように切断して、領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]を含む測定用サンプルを作製する工程と、
- (b1) 前記測定用サンプルを前記インゴット中心軸に対して対称となるように2分割して第1及び第2サンプルを作製する工程と、
- (c1) 第1遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を前記第1サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、
- (d1) 前記第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を前記第2サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、
- (e1) 前記金属汚染された第1及び第2サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、600℃～1150℃で0.5時間～30時間熱処理して前記第1及び第2サンプル表面にそれぞれ塗布した第1及び第2遷移金属を前記サンプル内部に拡散させる拡散熱処理工程と、
- (f1) 前記熱処理された第1及び第2サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定する工程と、
- (g1) 前記(f1)工程の前記第1サンプルの鉛直方向の測定値を前記第2サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせる工程と、
- (h1) 前記(g1)工程の測定結果から、領域[Pi]と領域[I]の境界及び領域[V]と領域[Pv]の境界をそれぞれ規定する工程と

を含むシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法。

但し、領域[V]は空孔型点欠陥が優勢であって過剰な空孔が凝集した欠陥を有する領域、領域[Pv]は空孔型点欠陥が優勢であって空孔が凝集した欠陥を有しない領域、領域[Pi]は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有しない領域及び領域[I]は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域である。

2. (a2) シリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたシリコン単結晶インゴットを軸方向に前記単結晶インゴット中心軸を含むように切断して、領域[V]、領域[P<sub>v</sub>]、領域[P<sub>i</sub>]及び領域[I]を含む測定用サンプルを作製する工程と、
- (b2) 前記測定用サンプルを前記インゴット中心軸に対して対称となるように2分割して第1及び第2サンプルを作製する工程と、
- (c2) 第1遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第1遷移金属溶液を前記第1サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、
- (d2) 前記第1遷移金属と異なる第2遷移金属が1～1000ppmの濃度で溶解している第2遷移金属溶液を前記第2サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、
- (e2) 前記金属汚染された第1及び第2サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、600℃～1150℃で0.5時間～30時間熱処理して前記第1及び第2サンプル表面にそれぞれ塗布した第1及び第2遷移金属を前記サンプル内部に拡散させる拡散熱処理工程と、
- (f2) 前記熱処理された第1及び第2サンプル全体における再結合ライフタイムをそれぞれ測定する工程と、
- (g2) 前記(f2)工程の前記第1サンプルの鉛直方向の測定値を前記第2サンプルの鉛直方向の測定値に重ね合わせる工程と、
- (i2) 前記熱処理された第1サンプルをTID法により第1遷移金属の鉛直方向の濃度を求める工程と、
- (j2) 前記熱処理された第2サンプルをDLTS法により第2遷移金属の鉛直方向の濃度を求める工程と、
- (k2) 前記(f2)工程の第1サンプルにおける鉛直方向の測定結果と前記(i2)工程の測定結果から、第1遷移金属濃度と再結合ライフタイムの相関直線を作成する工程と、
- (l2) 前記(f2)工程の第2サンプルにおける鉛直方向の測定結果と前記(j2)工程の測定結果から、第2遷移金属濃度と再結合ライフタイムの相関直線を作成する工程と、

(m2) 前記(g2)工程の測定結果、前記(k2)工程の相関直線及び前記(l2)工程の相関直線から、領域[V]及び領域[Pv]の境界、領域[Pi]及び領域[I]の境界をそれぞれ規定する工程と

を含むシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法。

但し、領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]は請求項1にそれぞれ記載した意味と同じであり、TID法とはシリコン単結晶中に固溶するCu濃度を金属半導体接合ダイオードの過渡容量特性の解析から定量化する方法であり、DLTS法とは、接合（或いは界面）に逆方向電界をかけた状態で正方向のパルス電圧を加え、空乏層内の準位にキャリアを捕獲させる方法である。

3. 第1遷移金属がCu又はFeであって、第2遷移金属がNi又はCoである請求項1記載の測定方法。

4. 第1遷移金属がCuであって、第2遷移金属がFeである請求項2記載の測定方法。

5. (e1)工程又は(e2)工程における第1遷移金属及び第2遷移金属の拡散熱処理を600℃～1150℃で0.5時間～24時間熱処理する請求項1又は2記載の測定方法。

6. (f1)工程又は(f2)工程における再結合ライフタイム測定をLM-PCD（レーザ／マイクロ波光導電率減衰法）を用いて測定する請求項1又は2記載の測定方法。

7. 第2サンプルに金属汚染させる第2遷移金属がNiであるとき、(e1)工程で熱処理された第2サンプル表面を選択エッチングする工程を更に含む請求項1又は3記載の測定方法。

8. (a3) ホウ素をドーブしたシリコン融液から引上げ速度を変えて引上げられたp型シリコン単結晶インゴットを軸方向にスライスして、領域[V]、領域[Pv]、領域[Pi]及び領域[I]を含む測定用サンプルを作製する工程と、

(b3) 遷移金属Mが1～1000ppmの濃度で溶解している遷移金属溶液を前記サンプルの表面に塗布して金属汚染する工程と、



- (c3) 前記金属汚染されたサンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、 $600^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の第1温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することにより前記サンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で急速加熱して $0.5$ 時間 $\sim 4$ 時間熱処理し、前記熱処理炉内から素早く引出すことにより前記サンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で急速冷却して前記サンプル表面に塗布した遷移金属Mを前記サンプル内部に拡散させる拡散熱処理工程と、
- (d3) 前記サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、前記第1温度より $150^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 低い $450^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ の第2温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することにより前記サンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で急速加熱して $0.5$ 時間 $\sim 4$ 時間熱処理し、前記熱処理炉内から素早く引出すことにより前記サンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で急速冷却して前記サンプル内部に拡散した遷移金属Mから金属シリサイドを形成させるシリサイド形成熱処理工程と、
- (e3) 前記サンプルをアルゴン、窒素、酸素、水素、又はそれらの混合ガス雰囲気下、前記第2温度より $450^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 高い $900^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の第3温度に保持された熱処理炉内に素早く投入することにより前記サンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で急速加熱して $0.5$ 時間 $\sim 4$ 時間熱処理し、前記熱処理炉内から素早く引出すことにより前記サンプルを $3.3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の降温速度で急速冷却して前記サンプル内部に形成された金属シリサイドを溶解させる溶解熱処理工程と、
- (f3) 前記溶解熱処理されたサンプル全体における前記遷移金属Mの形成する再結合中心の濃度を測定し、前記測定結果より相関関数を求める工程と、
- (g3) 前記溶解熱処理されたサンプル全体における少数キャリア拡散長を測定する工程と、
- (h3) 前記サンプルに熱又は光エネルギーを注入する工程と、
- (i3) 前記熱又は光エネルギーを注入したサンプル全体における少数キャリア拡散長を測定する工程と、
- (j3) 前記(g3)工程の測定結果と前記(i3)工程の測定結果から少数キャリア拡

散長の差分を求める工程と、

(k3) 前記(f3)工程で得られた相関関数と前記(j3)工程で得られた少数キャリア拡散長の差分から、前記サンプルにおける領域 [Pv] 及び領域 [Pi] 並びにこれらの境界を規定する工程と

を含むシリコン単結晶インゴットの点欠陥分布を測定する方法。

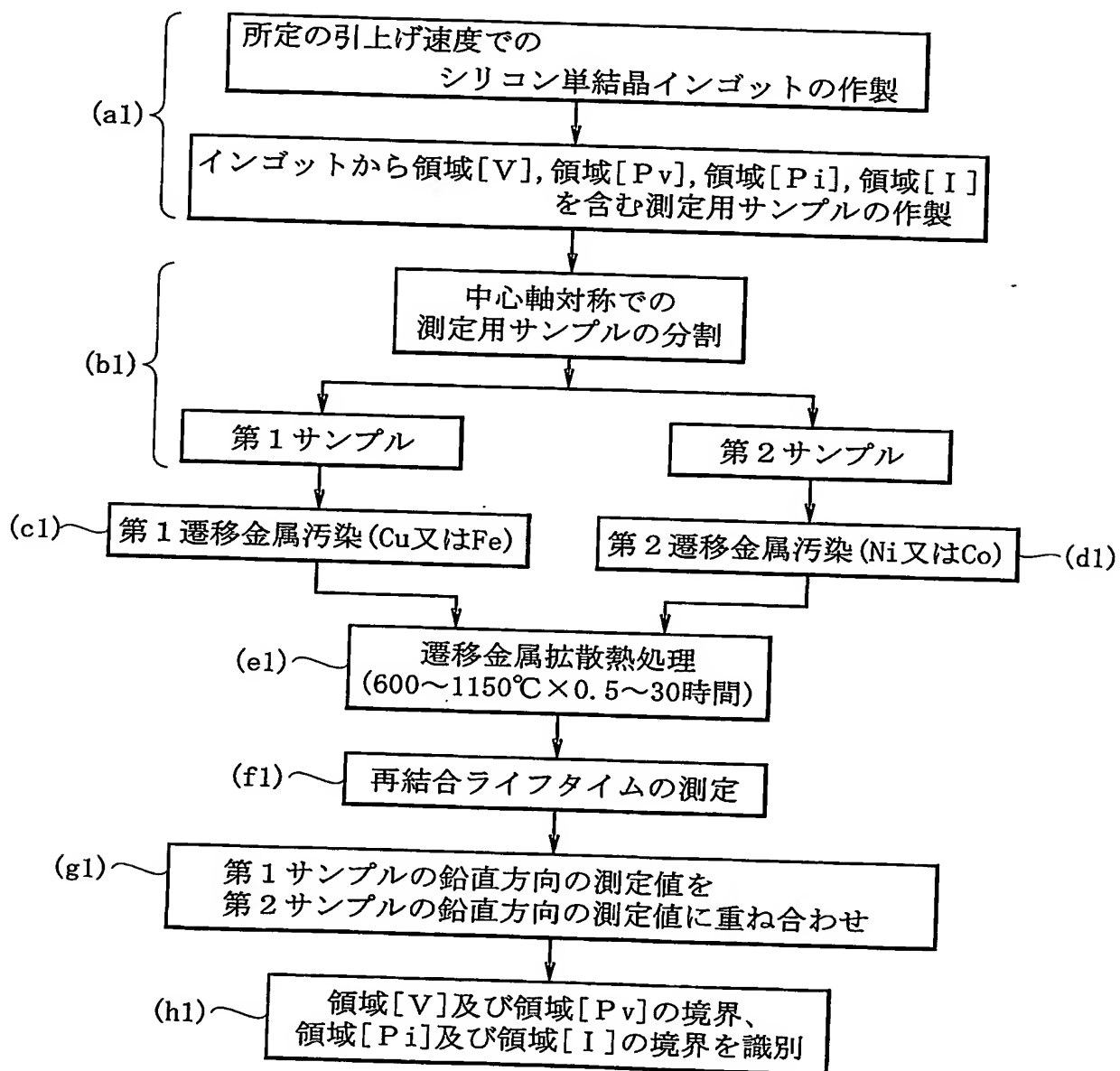
但し、領域 [V] は空孔型点欠陥が優勢であって過剰な空孔が凝集した欠陥を有する領域、領域 [Pv] は空孔型点欠陥が優勢であって空孔が凝集した欠陥を有しない領域、領域 [Pi] は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有しない領域及び領域 [I] は格子間シリコン型点欠陥が優勢であって格子間シリコンが凝集した欠陥を有する領域である。

9. 遷移金属MがFeである請求項8記載の測定方法。

10. (g3)工程及び(i3)工程における少数キャリア拡散長をSPV（表面起電力法）を用いて測定する請求項8記載の測定方法。

11. (f3)工程における遷移金属Mの形成する再結合中心の濃度をDLTS（過渡容量分光法）を用いて測定する請求項8記載の測定方法。

図 1



2/18

図 2

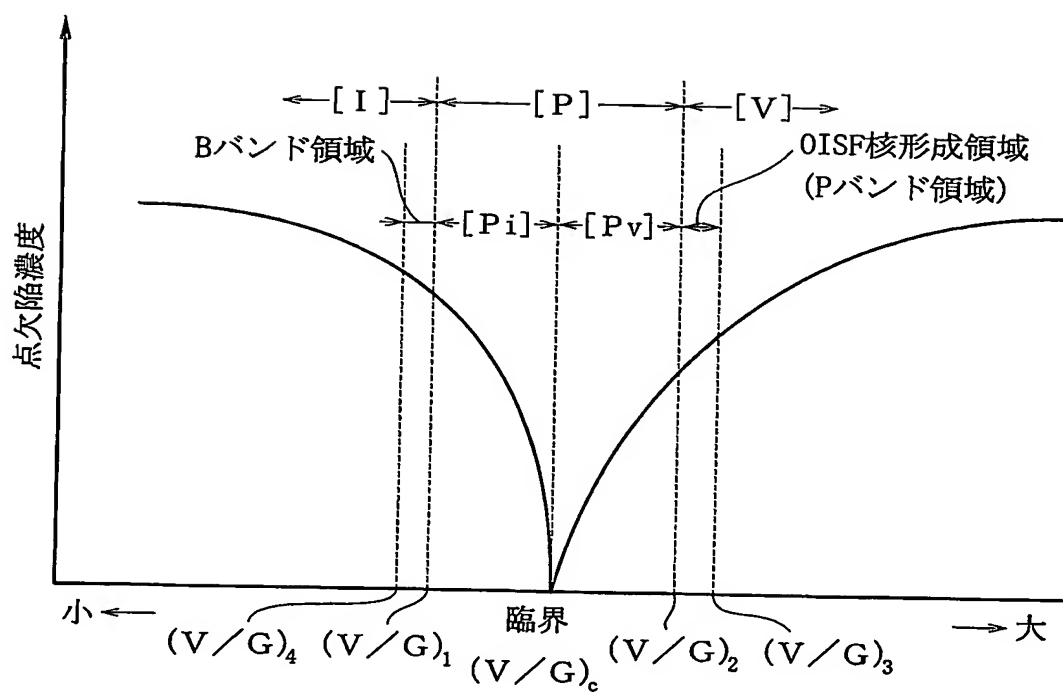


図 3

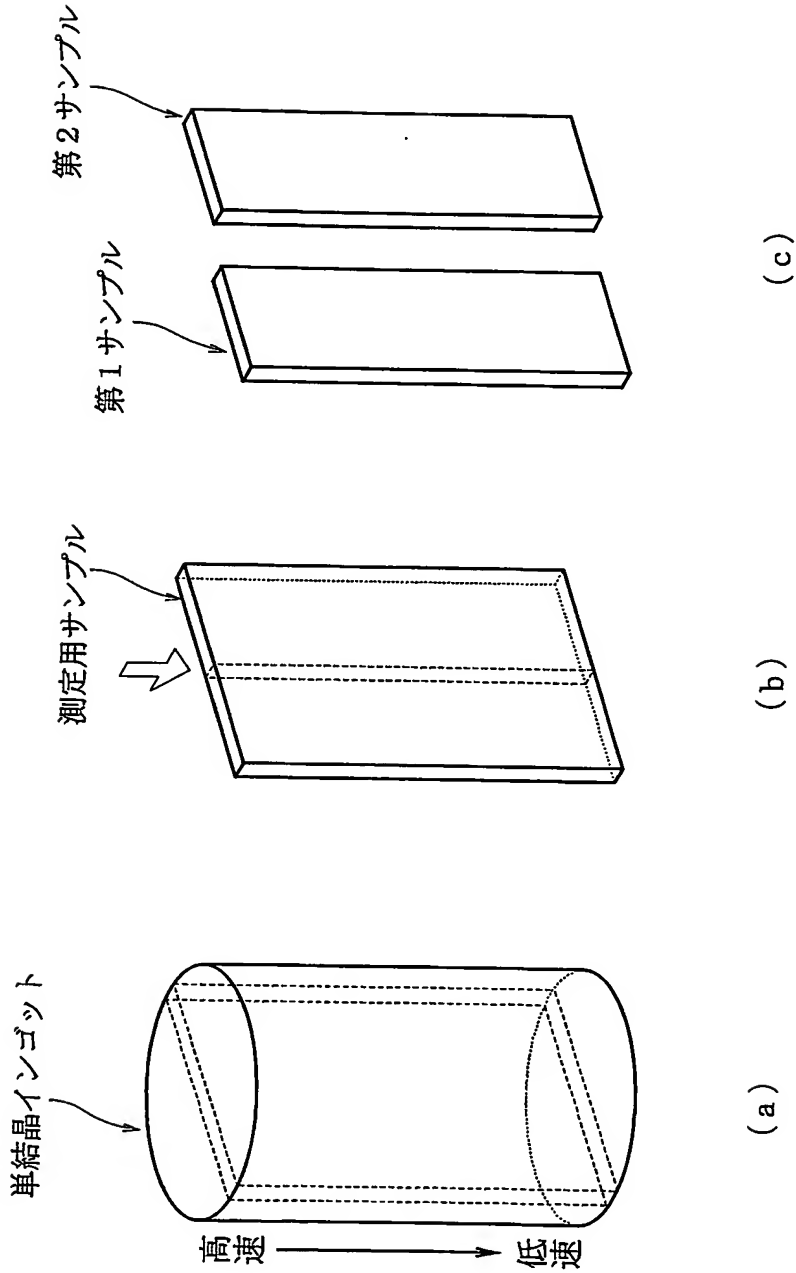
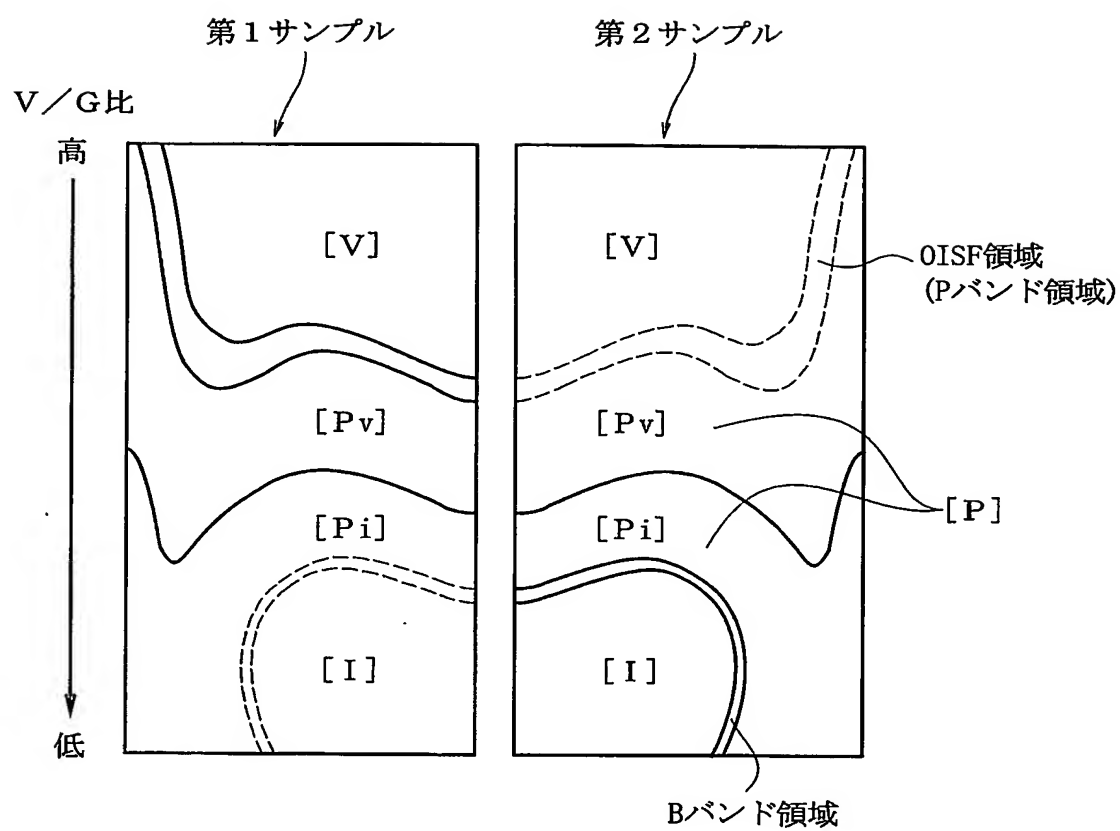
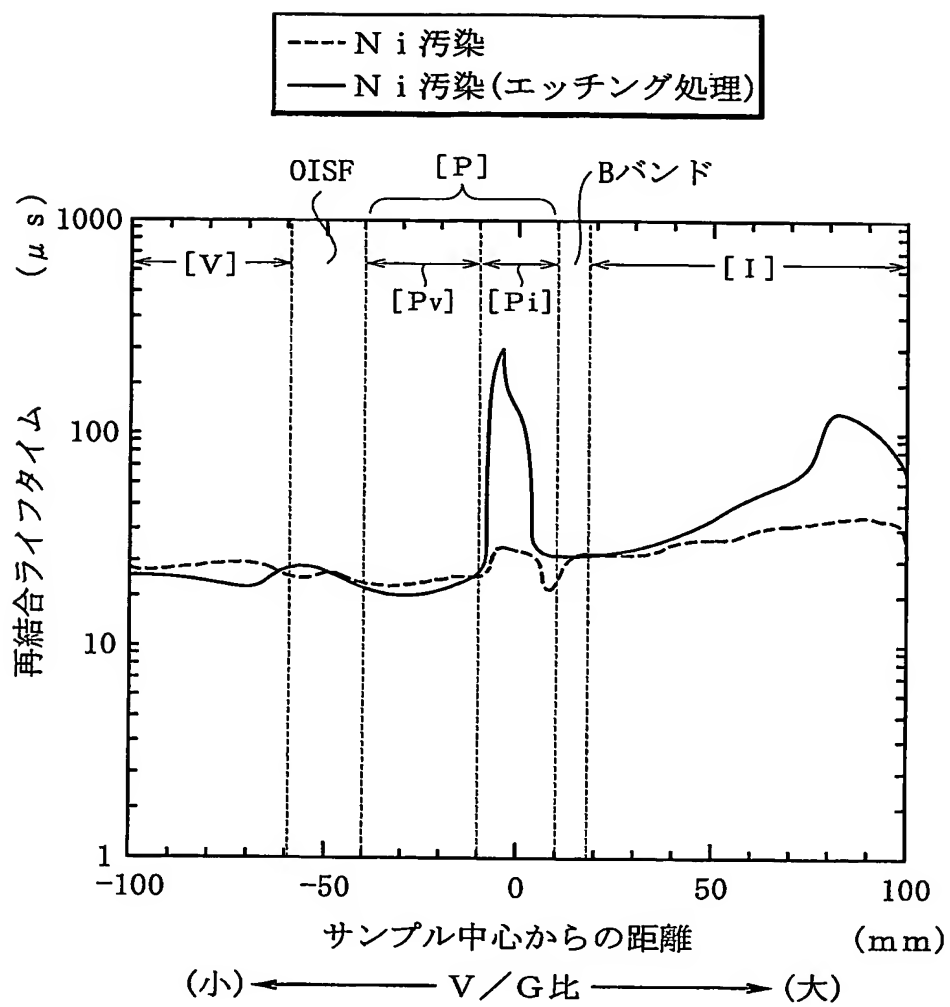


図 4



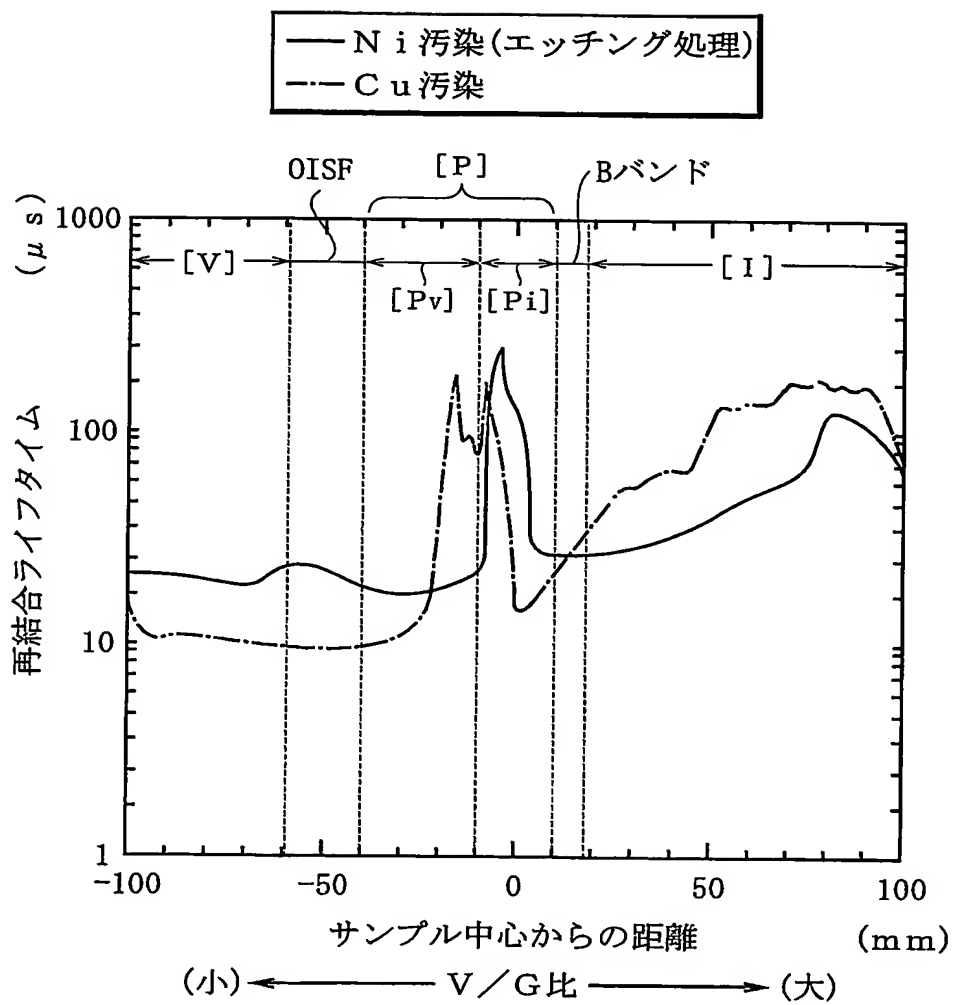
5/18

図 5



6/18

図 6





7/18

図 7

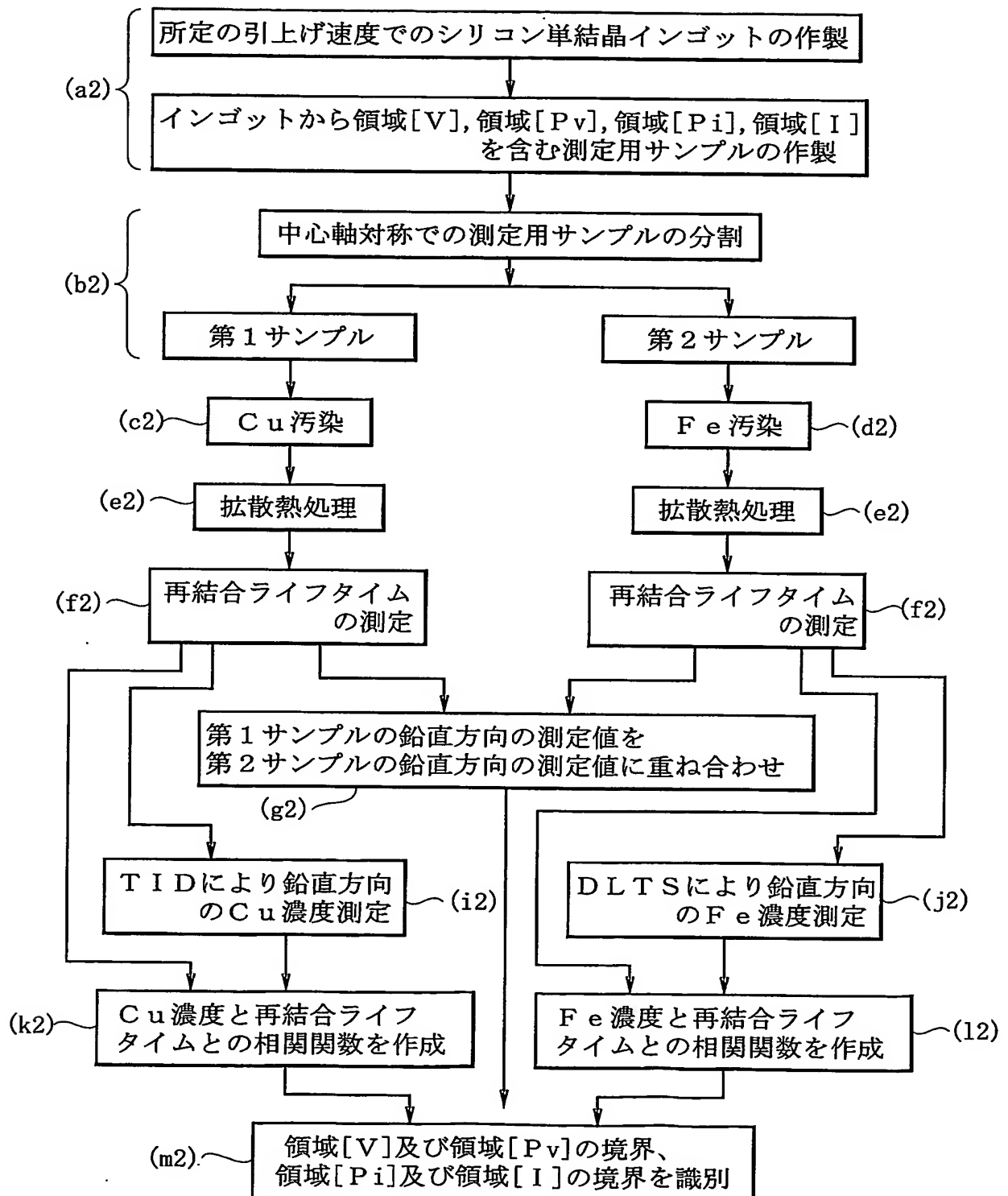


図 8

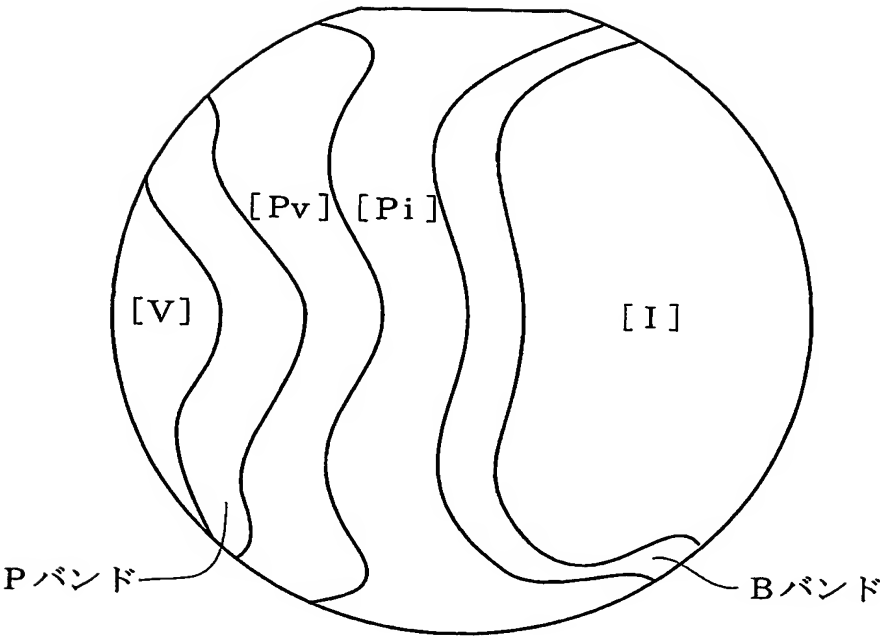
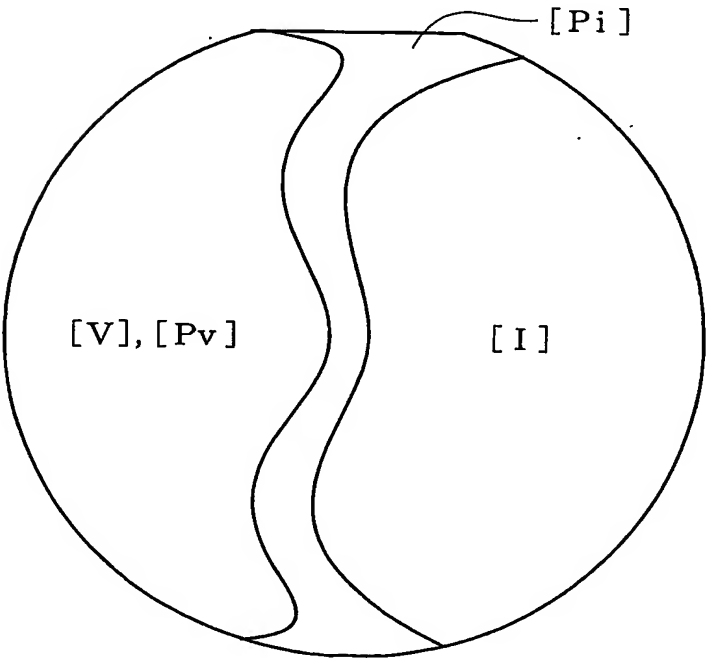
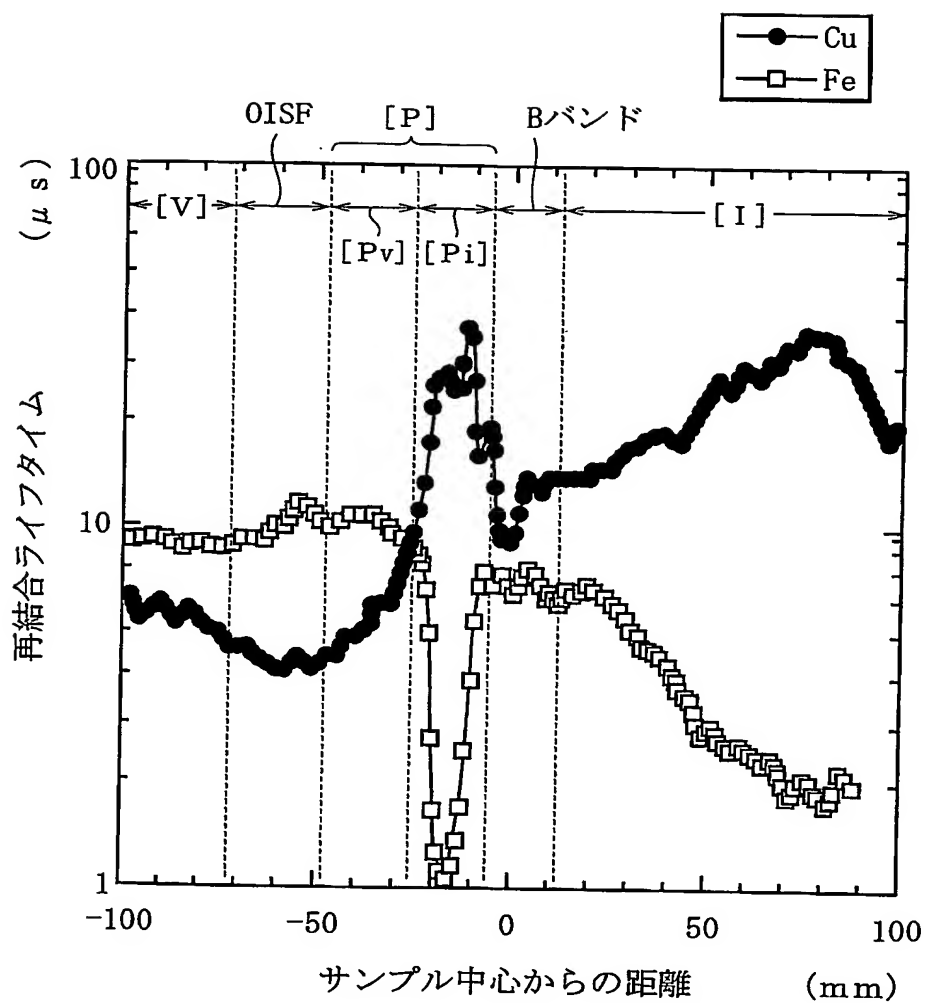


図 9



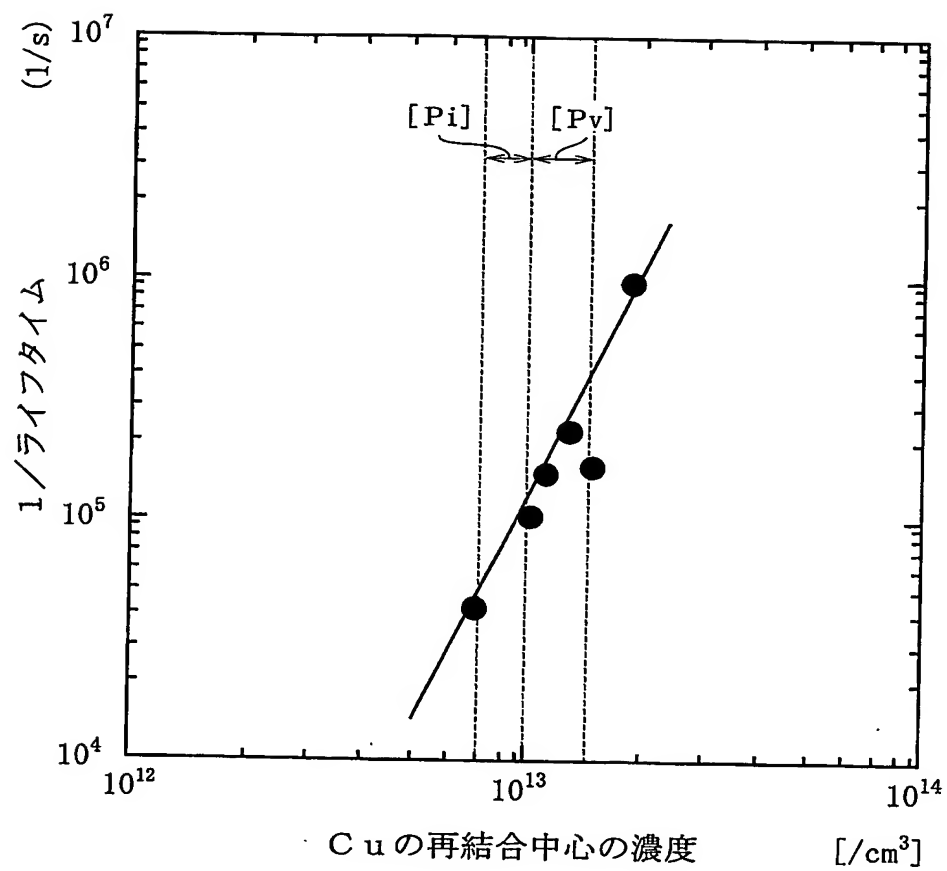
9/18

図 10



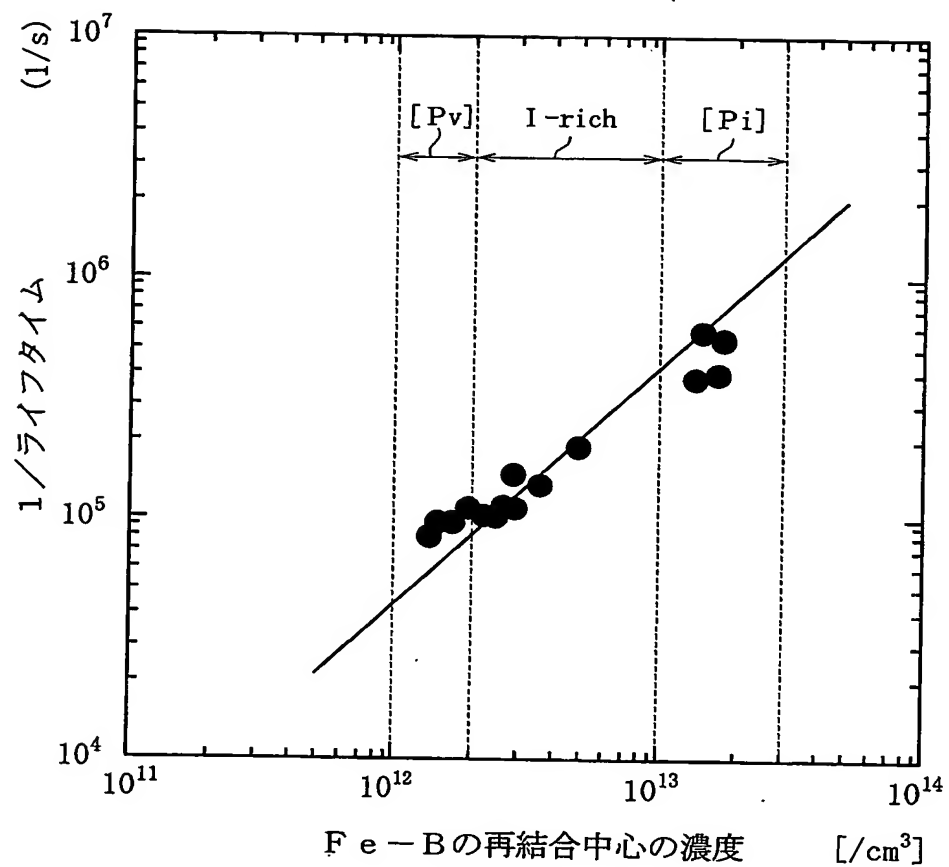
10/18

図 1 1



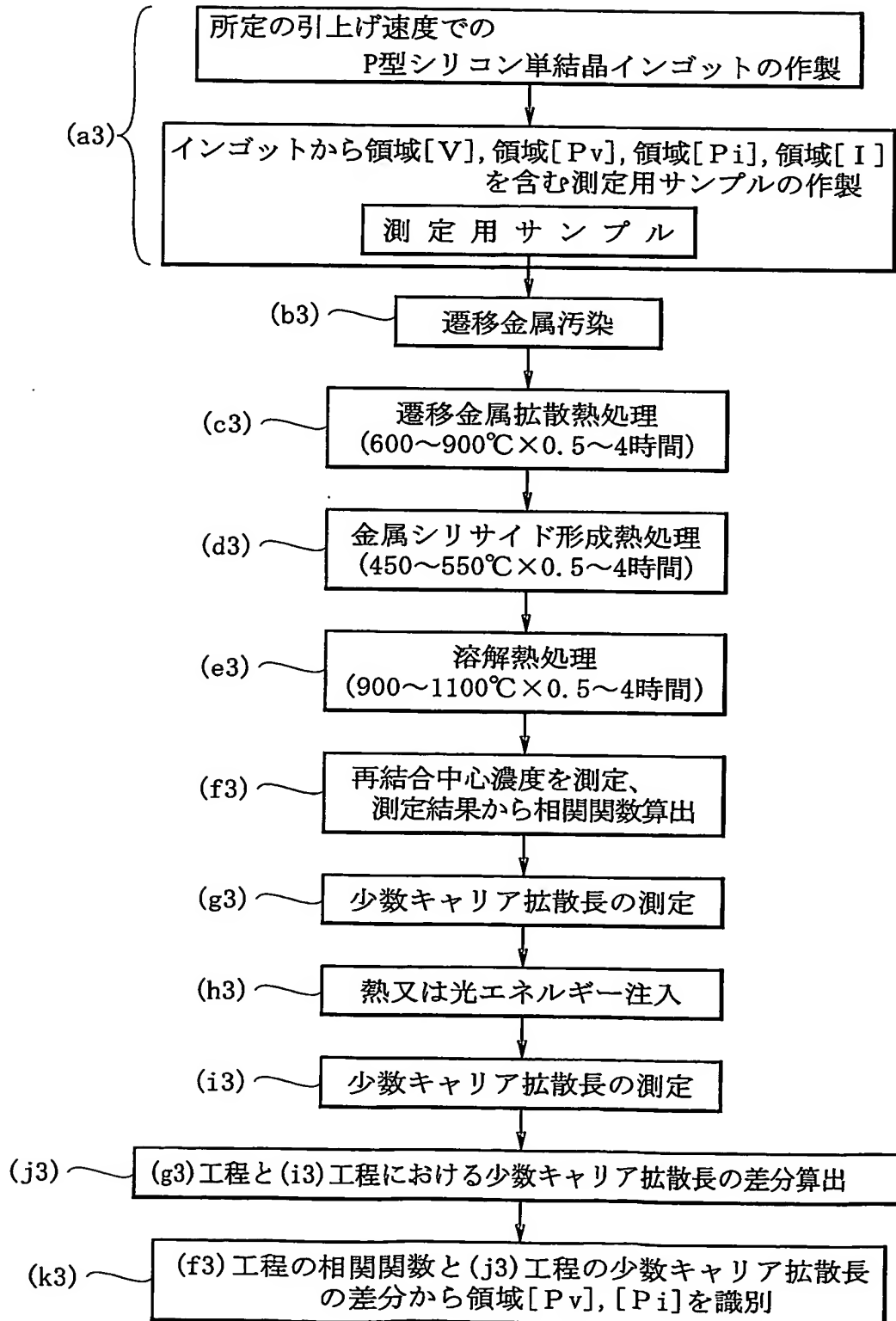
11/18

図 1 2



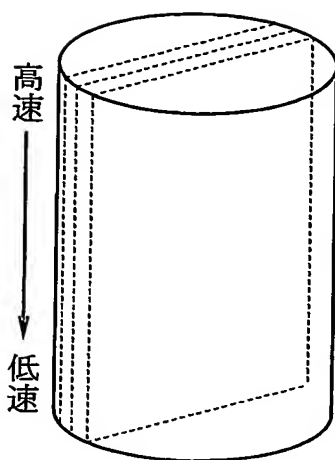
12/18

図 1 3

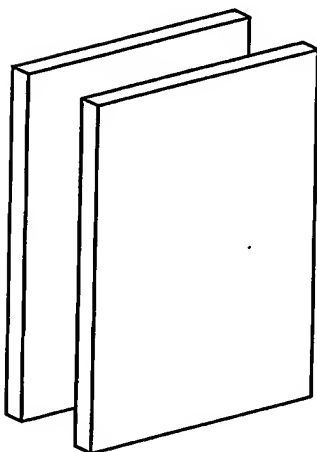


13/18

図 1 4



(a)



(b)

14/18

図 15

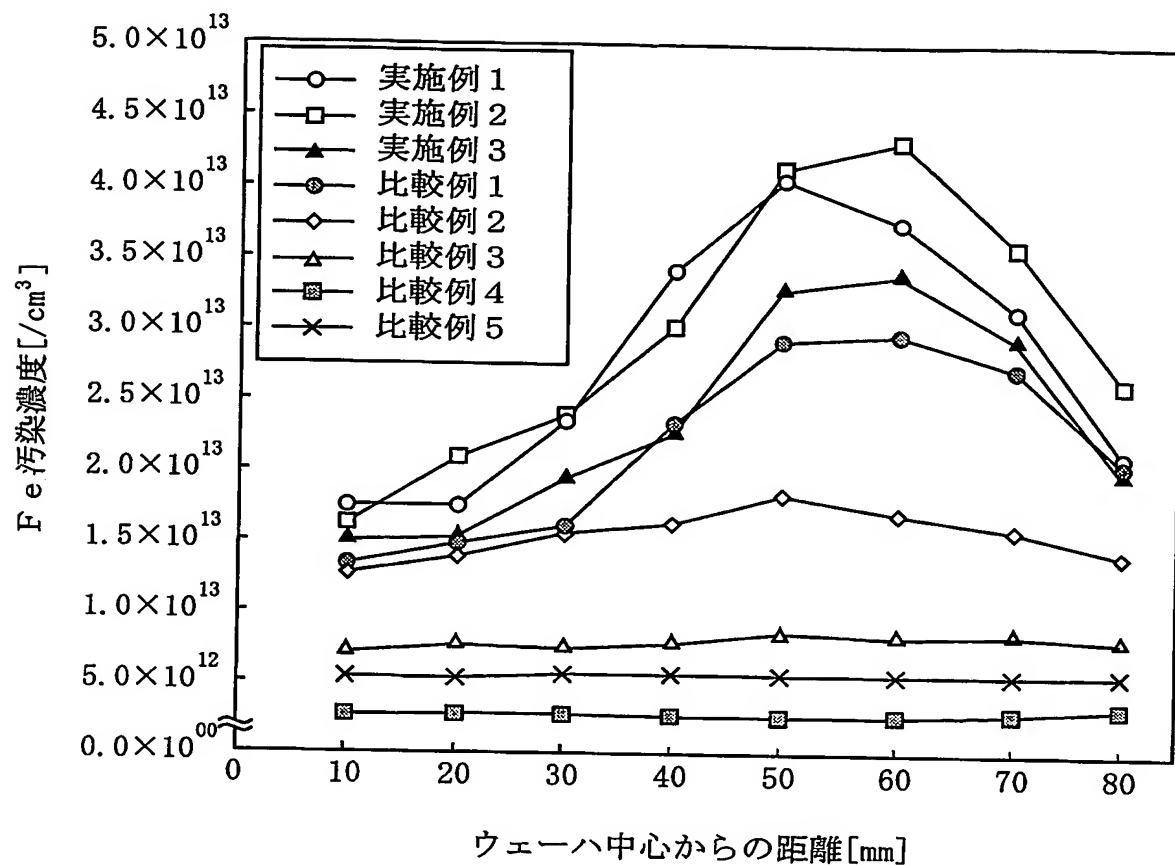


図 16

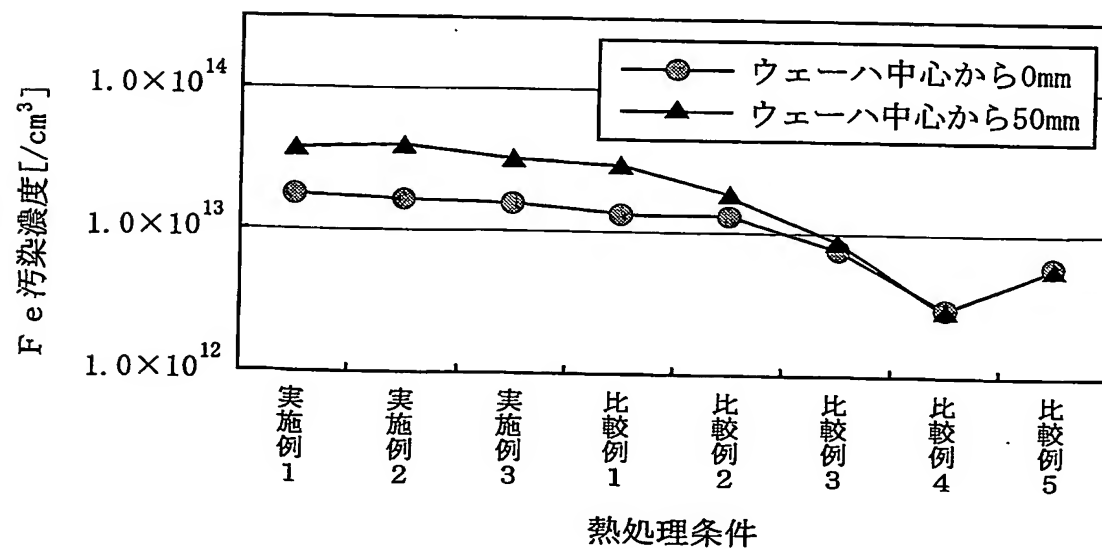




図 1 7

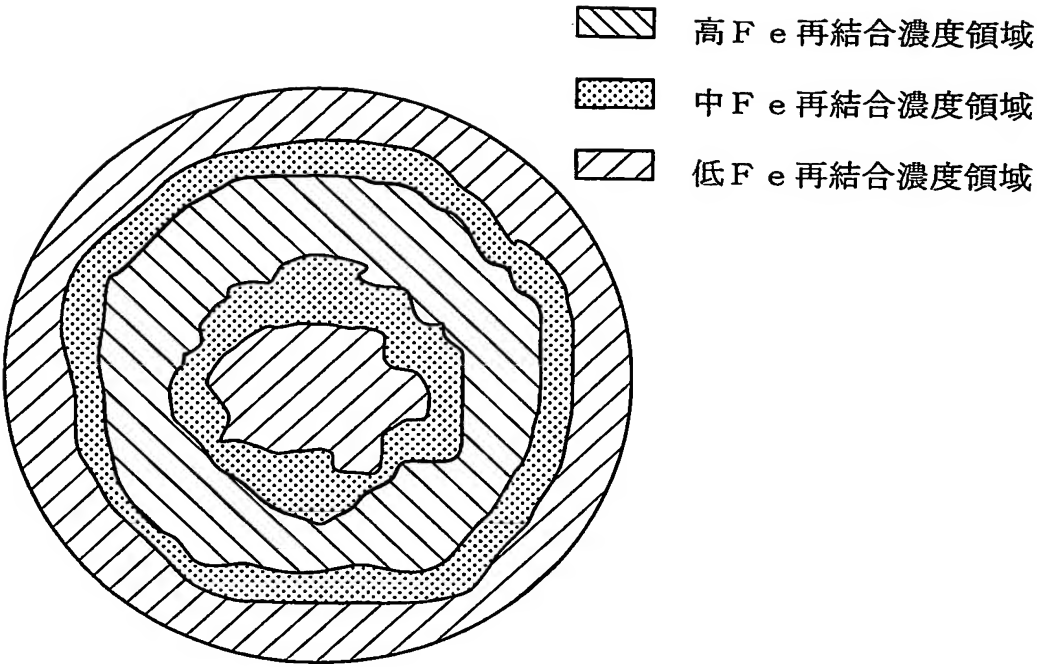


図 1 8

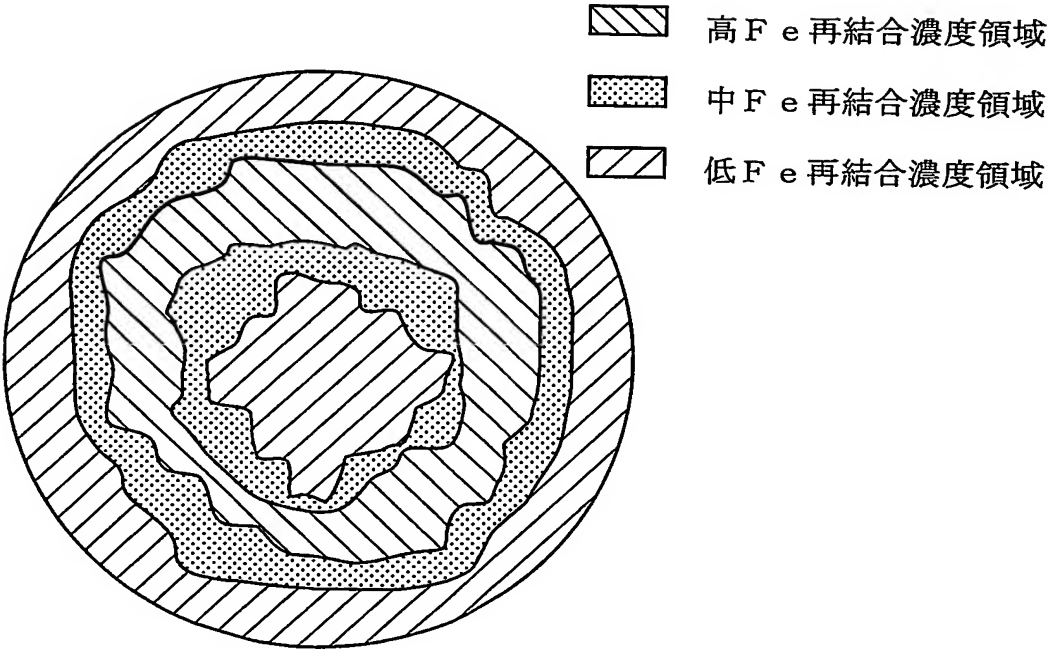


図 19

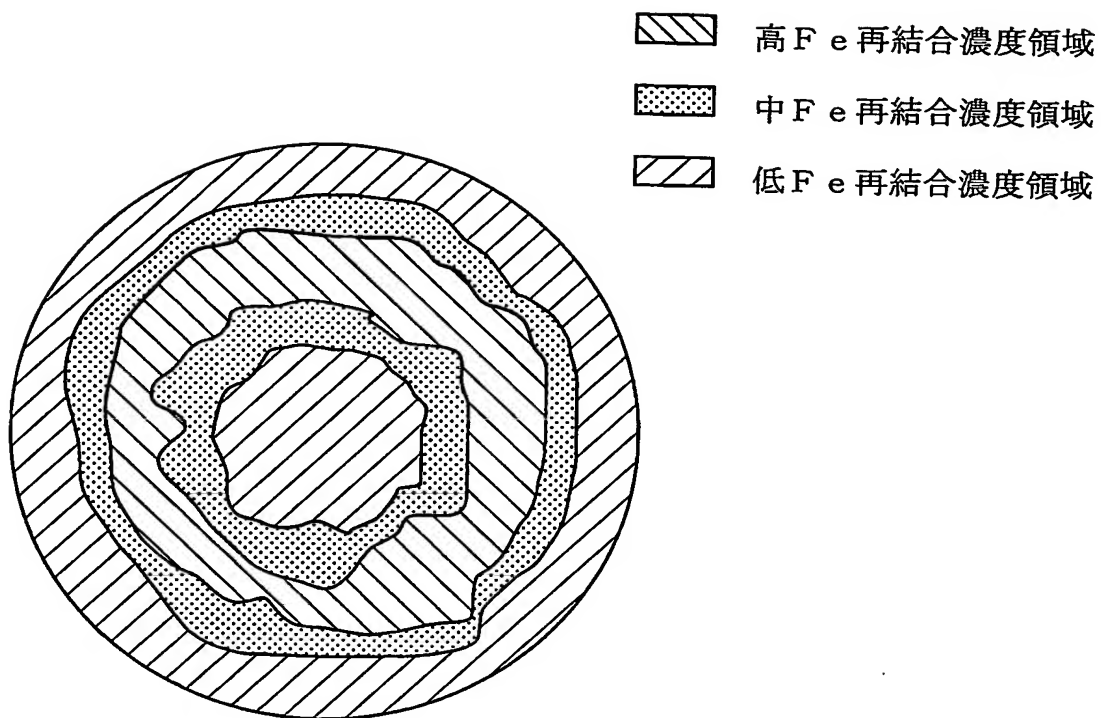


図 20

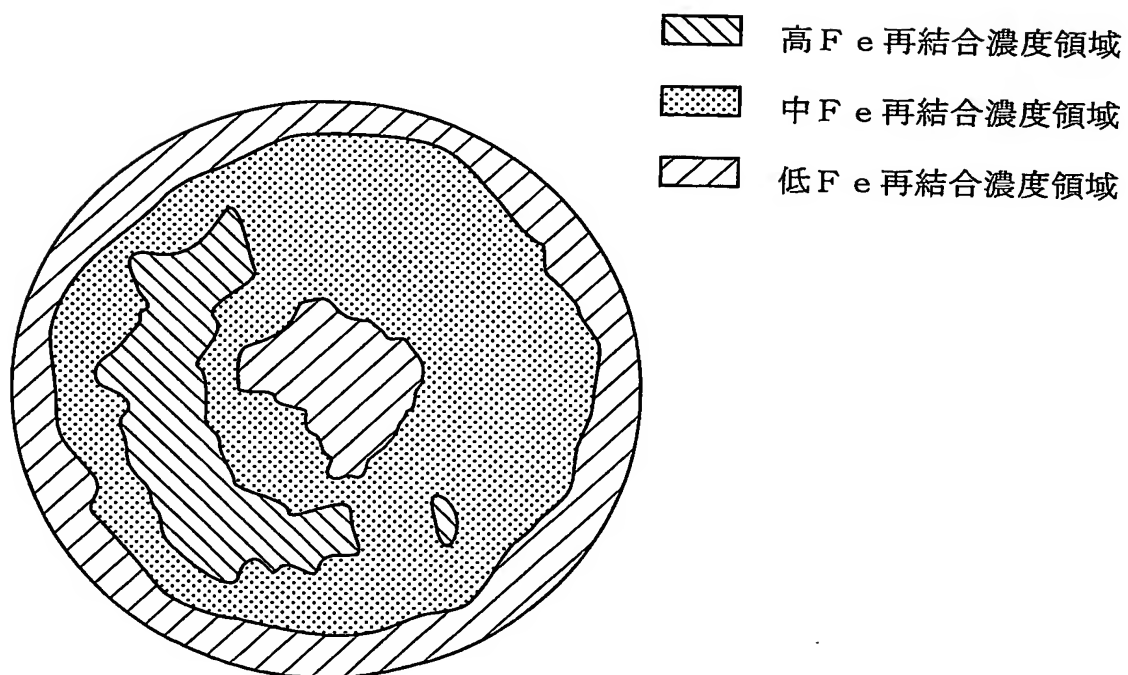


図 2 1

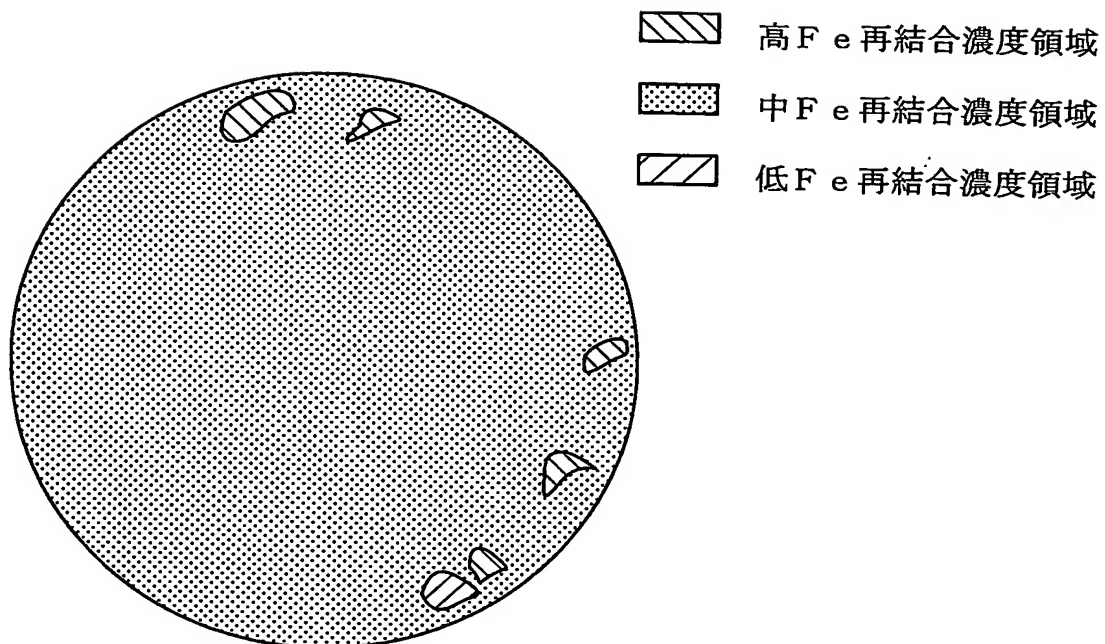
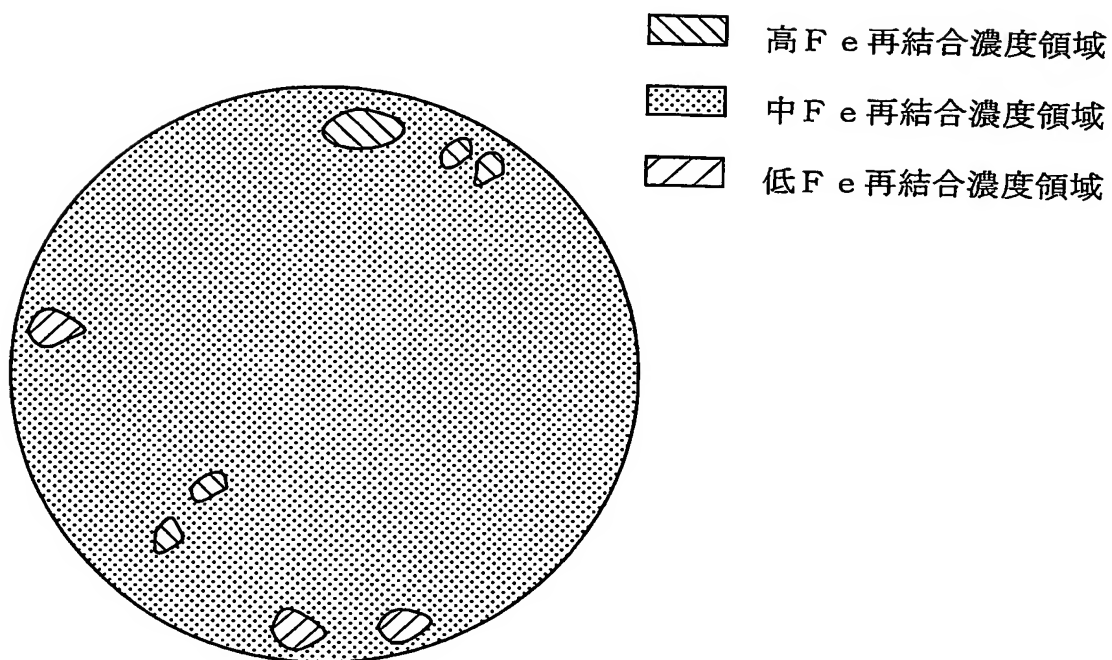


図 2 2



18/18

図 2 3

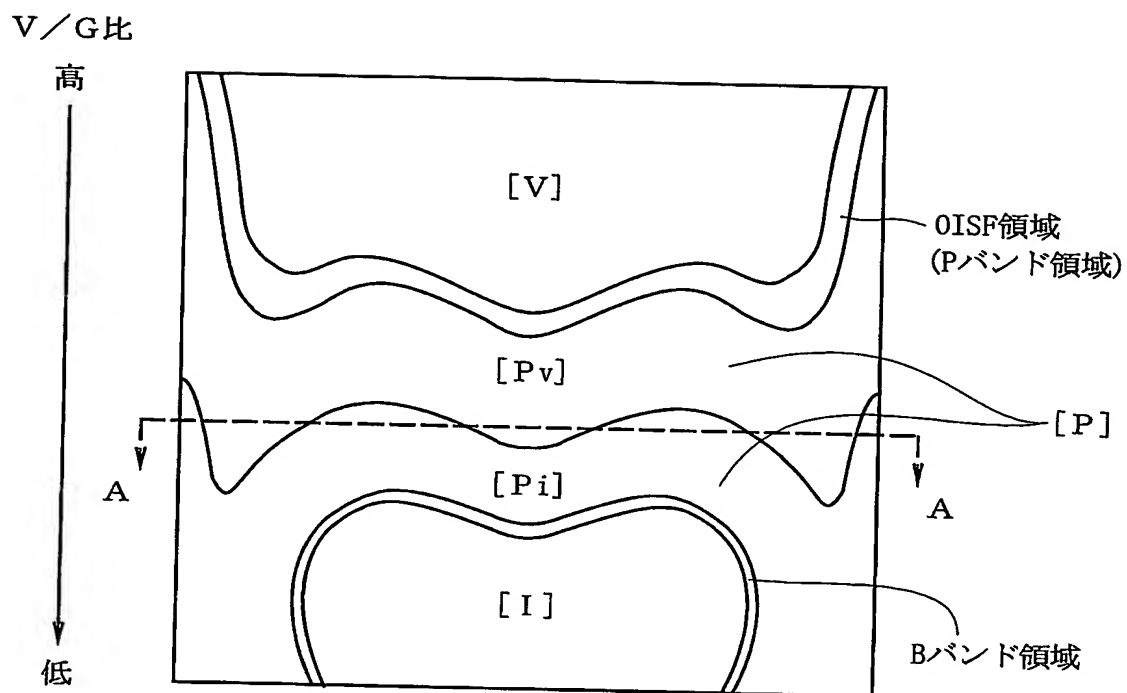
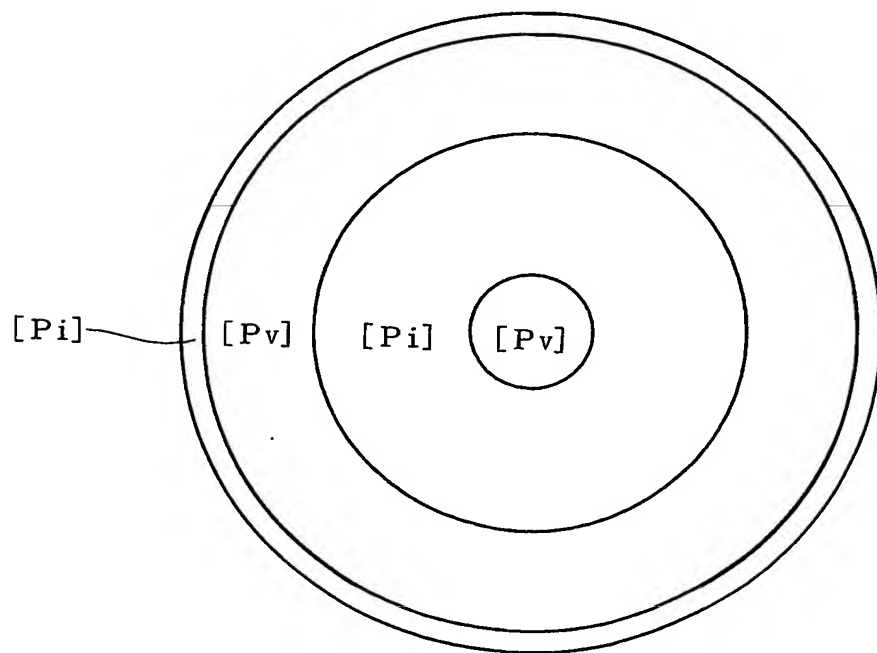


図 2 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/06, G01N27/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/06, G01N27/04, H01L21/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2324652 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 28 October, 1998 (28.10.98), & JP 10-297995 A	1-11
A	US 6045610 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 04 April, 2000 (04.04.00), & JP 11-1393 A	1-11
A	JP 2002-47094 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 12 February, 2002 (12.02.02), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 January, 2004 (05.01.04)

Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 30B29/06, G01N27/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 30B29/06, G01N27/04, H01L21/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	GB 2324652 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO. LIMITED) 1998.10.28 & JP 10-297995 A	1-11
A	US 6045610 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO. LTD.) 2000.04.04 & JP 11-1393 A	1-11
A	JP 2002-47094 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 2002.02.12 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.04

国際調査報告の発送日

20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416